

Die Methode der Photoelektronenspektroskopie zur Beobachtung ultraschneller Prozesse in Metallen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
vorgelegt im Fachbereich Physik der
Universität Duisburg-Essen

von

OLIVER HEINZ

aus Essen

Dezember 2007

Vorsitzender des Prüfungsausschusses: Prof. Dr. Lothar Schäfer

1. Gutachter: Prof. Dr. Dietrich von der Linde

2. Gutachter: Prof. Dr. Eckart Hasselbrink

Tag der mündlichen Prüfung: 02. Mai 2008

Einleitung

Die Photoemission ist ein altes Gewerbe. Sie liefert uns Zugang zum Verständnis der elementaren Beschaffenheit der Materie. Ihre Ergebnisse haben Einzug gefunden in eine Vielzahl spannender Forschungsfelder, darunter die Astrophysik, die Plasmaphysik und einige Bereiche der Biochemie. Die physikalischen Eigenschaften insbesondere kondensierter Materie sind nicht nur für die naturwissenschaftlichen Disziplinen sondern auch für die Materialwissenschaften von größter Bedeutung und gehören seit vielen Jahren zu den Hauptthemen sowohl der theoretischen als auch der experimentellen Grundlagenforschung [7, 20].

Was geschieht fern vom thermischen Gleichgewicht - und warum? Gemäß einem aktuellen Bericht des Amerikanischen National Research Council¹ ist die Beantwortung dieser Frage wesentlicher Bestandteil einer der sechs großen Herausforderungen, vor denen die Festkörper- und Materialforschung nun zu Beginn des 21sten Jahrhunderts steht. Durch diese und andere Fragestellungen können wichtige Grundlagen für die Formulierung theoretischer festkörperphysikalischer Modelle geschaffen werden. Sie helfen uns nicht zuletzt bei präzisen Vorhersagen hinsichtlich der Transporteigenschaften in beispielsweise metallischer Materie. Zu ihnen zählen neben weiteren die elektrische und die thermische Leitfähigkeit, wie auch die Supraleitung [40, 57, 93].

Ein extremes thermisches Nicht-Gleichgewicht wird unter anderem durch die Wechselwirkung einer (Metall-)Oberfläche mit kurzen Laserimpulsen verursacht. Durch die rapide fortschreitende Entwicklung in der Lasertechnologie finden Prozesse dieser Art bereits in der industriellen Materialbearbeitung zahlreiche Anwendungen. Dazu gehören neben der Oberflächenbeschichtung auch laseroptische Verfahren in der Mikroelektronik und in der Medizin [15, 64]. Die Physik der Festkörper-Oberfläche stellt inzwischen ein eigenständiges Teilgebiet der technischen Wissenschaften dar. Eine der Ursachen dafür sind beispielsweise die physikalischen Eigenschaften eines Metalls, die sich aufgrund der Diskontinuität der Symmetrie an seiner Oberfläche von denen des massiven Materials unterscheiden.

¹Der Bericht „Condensed Matter and Material Physics 2010“ erschien in Zusammenarbeit mit der American Physical Society, der American Chemical Society und der Materials Research Society [19].

Da das elektromagnetische Feld der Laserimpulse mit den Elektronen des Metalls unmittelbar wechselwirkt, wird zunächst das elektronische System in den Zustand eines starken thermischen Nicht-Gleichgewichts überführt. Für einen kurzen Moment scheint es so zu sein, als seien die angeregten oder 'heißen' Elektronen thermisch vom Metallgitter isoliert [32]. Dass solche heißen Elektronen in Bauelementen der Optoelektronik auch eine praktische Relevanz besitzen [18], und dass sie in einigen Halbleiterbauelementen auch zu Schäden führen können [61], zeigt, wie sehr das Verständnis des Verhaltens heißer Elektronen auch im Hinblick auf eine praktische Relevanz von Nutzen sein wird. Für die Rückkehr in ein thermisches Gleichgewicht benötigt das Metall einschließlich seiner heißen Elektronen eine unvorstellbar kurze Zeitspanne von weniger als einer Pikosekunde ($1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ s}$) [80]. Obwohl die dabei stattfindenden physikalischen Prozesse als verstanden betrachtet werden, vermögen die theoretischen Modelle der Festkörperphysik die Dynamik der beteiligten Bausteine der Materie während ihrer ultraschnellen Rückkehr in ein thermisches Gleichgewicht nur unzureichend zu beschreiben [32, 63]. Insofern besteht hier ein starkes Interesse an einer experimentellen Beobachtung sowohl des thermischen Nicht-Gleichgewichts als auch der anschließenden Dissipation der überschüssigen Energie innerhalb des Elektronengases und des gesamten Metalls.

Die Photoemission vermag dazu einen ganz wesentlichen experimentellen Beitrag zu leisten: Durch Spektroskopie der kinetischen Energien photoemittierter Elektronen wird unmittelbar die Energieverteilung des elektronischen Systems einer Metallprobe abgebildet. Die Kombination dieser seit Jahrzehnten in Physik und Chemie etablierten Photoelektronenspektroskopie mit einem modernen, optischen Pump-Abfrage-Verfahren liefert die erforderliche hohe Zeitauflösung, die zur Beobachtung der kurzlebigen Nicht-Gleichgewichtsverteilung der heißen Elektronen und ihres transienten Verhaltens nötig ist. Das Metall wird dabei mit ultrakurzen Laserimpulsen stroboskopartig beleuchtet. Eine so entstandene Sequenz von spektroskopischen 'Momentaufnahmen' liefert - ähnlich wie bei einem Film - den Ablauf der Dynamik im elektronischen System in Echtzeit.

Die Spektroskopie photoemittierter Metallelektronen macht stets die Überwindung der Austrittsarbeit der verwendeten Metallprobe erforderlich. Sie liegt typisch im Bereich unterhalb von 10 eV ($1 \text{ eV} \cong 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$), was bedeutet, dass für das stroboskopische Pump-Abfrage-Verfahren ultrakurze Laserimpulse im ultravioletten Spektralbereich für die zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie bereitgestellt werden müssen.

Einer der wesentlichen thematischen Schwerpunkte dieser experimentalphysikalischen Arbeit wird die Beobachtung der Thermalisierung heißer Elektronen in einem im Ultrahochvakuum präparierten, atomar sauberen Metallfilm mit dem Instrument der hier vorgestellten zeitaufgelösten Photoelektronenspektroskopie sein. Die dazu erforderlichen Laserimpulse im ultravioletten Spektralbereich werden dadurch erzeugt, dass Impulse eines Titan:Saphir-Lasersystems im infraroten Spektralbereich und einer Impulsdauer

von nur 40 Femtosekunden ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$) frequenzvervielfacht werden. Für den Erfolg dieser Messmethode mit hoher Zeitauflösung sind hohe Anforderungen sowohl an die Qualität der anregenden Laserimpulse als auch an die Ultrahochvakuum-Apparatur des Photoelektronenspektrometers unerlässlich. Die wesentlichen Details dieser speziellen Anforderungen werden in dieser Arbeit ausführlich diskutiert. Die Anregung der Metallprobe durch intensive und ultrakurze Laserimpulse unterschiedlicher Wellenlänge führte nach Auswertung der Photoemissionsspektren und nach Analyse der strukturellen Beschaffenheit der Metalloberfläche zu einer Erweiterung bereits bestehender Erkenntnisse hinsichtlich der Photoemission bei simultaner Absorption zweier oder mehrerer Photonen.

Duisburg, im Dezember 2007
O. Heinz

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	iii
Inhalt	vi
Bezeichnungen physikalischer Größen	ix
1 Ultraschnelle Dynamik in Metallen	1
1.1 Photoinduzierte Elektronenemission	2
1.1.1 Photoeffekt und einsteinsche Gleichung	3
1.1.2 Drei-Stufen-Modell der Photoemission	3
1.1.3 Spektroskopie photoemittierter Elektronen	5
1.2 Wechselwirkung der Metallelektronen mit Licht	9
1.2.1 Dynamik der Energiedissipation	11
1.2.2 Experimenteller Zugang zur Dynamik der Energiedissipation . . .	12
1.2.3 Thermisch assistierte Photoemission	14
1.2.4 Feldemission	15
1.3 Pump-Abfrage-Methodik in der Spektroskopie	16
1.4 Optische Anregung von Metallelektronen	18
2 Erzeugung ultrakurzer Laserimpulse im UV-Bereich	23
2.1 CPA-Lasersystem	24
2.2 Frequenzvervielfachung	28
2.2.1 Frequenzverdreifachung	28
2.2.2 Erzeugung Harmonischer hoher Ordnung	32
3 UPS-Apparatur und optischer Aufbau	35
3.1 Optischer Pump-Abfrage-Aufbau	35
3.2 Ultrahochvakuum-Anlage	40
3.3 Elektronen-Flugzeiterfassung	44
4 Oberflächenpräparation der Metallproben	57
4.1 Präparation eines Pd-Einkristalls	58
4.2 Präparation dünner Metallfilme durch Beschichtung	59
5 Raumladungseffekte	67

6	UPS-Untersuchungen an Metalloberflächen	75
6.1	Ein-Photonen-Photoemission (1PPE)	76
6.1.1	Heiße Valenzelektronen	76
6.1.2	Fermi-Dirac-Verteilung und Proben temperatur	79
6.1.3	Valenzbandspektroskopie eines Adsorbatsystems	81
6.2	Zwei-Photonen-Photoemission (2PPE)	84
6.3	Mehr-Photonen-Photoemission (MPPE)	89
6.3.1	Einfluss der Probenpräparation	91
6.3.2	Einfluss der absorbierten Fluenz	92
6.3.3	Ortsaufgelöste Photoemission und Feldemission	95
7	Zeitaufgelöste UV-Photoelektronenspektroskopie	105
7.1	Zeitaufgelöste Zwei-Farben-2PPE	106
7.2	Zeitaufgelöste 1PPE	112
8	Resümee	121
8.1	Auflösungsoptimierte TRUPS	122
8.2	Wissenschaftlicher Ausblick	128
A	MatLab-Routinen	131
	Literaturverzeichnis	139
	Danksagung	146
	Index	146

Liste der im gesamten Text verwendeten Bezeichnungen physikalischer Größen

<i>Bezeichnung</i>	<i>physikalische Größe</i>
a, b	Abstände
A	Fläche, Strahlquerschnitt
A_{EM}	Anregung
$\mathcal{A}_1, \mathcal{A}_2$	Konstanten d. Fresnel-Gleichungen
b_0	Nullstelle d. (einf.) Besselfkn. 1. Ordng.
\mathcal{B}_m	Sellmeier-Koeffizienten
c	Vakuum-Lichtgeschwindigkeit
C_{El}	Wärmekapazität d. Elektronengases
C_{Gitter}	Wärmekapazität d. Gitters
\mathcal{C}_m	Sellmeier-Koeffizienten
d	Strahldurchmesser (FWHM)
d, \tilde{d}	Schichtdicken
e	Elementarladung
E	Energie
E_0	chemisches Potenzial
E_{Bind}	Bindungsenergie
E_F	Fermi-Energie
E_K	Kontaktpotenzial
E_w	Austrittsarbeit, Ionisationspotenzial
ΔE	Energieauflösung, Energiebandbreite
\mathcal{E}	elektrische Feldstärke
f	Brennweite, Frequenz, Verteilungsfunktion
F_a	absorbierte Energiefluenz
\mathcal{F}	Kraft
g	thermische Relaxationsrate
G	Anz. d. Gitterfurchen

<i>Bezeichnung (Fortsetzung)</i>	<i>physikalische Größe</i>
h	Plancksches Wirkungsquantum
\hbar	Diracsche Konstante
H	Spitzenhöhe
I	elektrischer Strom, Intensität
k, \vec{k}	Wellenzahl, Wellenvektor
K	Korrekturfaktor
k_B	Boltzmann-Konstante
L	Driftstrecke, Länge
m_e	Ruhemasse d. Elektrons
n	Brechungsindex, Verteilung
n_0	Elektronendichte
n_a	Dichte angeregter Elektronen
N	Anzahl, Besetzung
N_a	Anzahl angeregter Elektronen
p	Wahrscheinlichkeit, Druck
P	Leistung
q	Prozessordnung
r	Radius
r_D	Radius d. 1. Beugungsringes
R	Reflektivität, Spitzenradius
R_{s-pol}, R_{p-pol}	Reflektivität
S	Oberflächenhaftkoeffizient
t	(Flug-)Zeit
Δt	Zeitauflösung
T	Temperatur
T_{El}	Temperatur d. Elektronengases
T_{Gitter}	Phononen-Temperatur

<i>Bezeichnung (Fortsetzung)</i>	<i>physikalische Größe</i>
U	elektrische Spannung
U_{Bias}	Vorspannung
v	Geschwindigkeit
v_{Gr}	(Betrag d.) Gruppengeschwindigkeit
v_{Ph}	(Betrag d.) Phasengeschwindigkeit
V	Volumen, Potenzial
Y	Elektronenausbeute
z	Propagationsrichtung
α	Absorptionskonstante
α_i	Einfallswinkel
β	elektrische Feldüberhöhung
Γ	Proportionalitätskonstante
χ	Elektron-Phonon-Kopplungskonstante
δ	Optische Eindringtiefe
η	thermische Leitfähigkeit
ϵ	relativer Fehler
ϵ_0	Vakuum-Dielektrizitätskonstante
φ	Polarisationswinkel
ϕ''	Gruppengeschwindigkeitsdispersion
κ	Extinktionskoeffizient
λ	Wellenlänge
Λ	mittlere freie Weglänge, Ausdringtiefe
θ	Öffnungswinkel, Akzeptanzwinkel
ν	optische Frequenz
τ_0	Impulsdauer (FWHM)
$\Delta\tau$	zeitl. Impulsdehnung, Laufzeitunterschied
ω	(Kreis-)Frequenz
$\Delta\omega$	Impuls-Frequenzbandbreite

Kapitel 1

Ultraschnelle Dynamik in Metallen

Physikalische und chemische Eigenschaften von metallischen Festkörpern oder Metalloberflächen werden hauptsächlich durch die elektronische Struktur des Metalls bestimmt. Dies gilt insbesondere für die Energie-Transporteigenschaften, zu denen die elektrische oder die thermische Leitfähigkeit zählt. Die Anzahl der quantenmechanisch erlaubten elektronischen Energiezustände im Festkörper pro Volumen und Energieintervall nennt man (Elektronen-)Zustandsdichte (engl. **Density Of States**, DOS). Mit ihr sind Voraussagen über fundamentale optische, magnetische und mechanische Eigenschaften des Materials möglich.

Ein präzises Verständnis des Verhaltens der Metallelektronen und insbesondere ihrer schnellen Dynamik führt daher zwangsläufig zu einem besseren Verständnis aller physikalischen Prozesse in einem Metall oder auf seiner Oberfläche, da sie nie ohne Beteiligung dieses elektronischen Systems ablaufen. Elementare und daher sehr bedeutende Fragestellungen werden dabei von solchen Vorgängen aufgeworfen, wo durch äußere Einflüsse wie Laserbestrahlung, laserinduzierte strukturelle Phasenübergänge oder chemische Reaktionen auf Oberflächen kurzzeitig ein thermisches Nicht-Gleichgewicht der Metallelektronen verursacht wird [32]. Der Ausdruck 'kurzzeitig' bedeutet in diesem Zusammenhang weniger als eine Pikosekunde ($1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ s}$) und wird in den folgenden Abschnitten dieses Kapitels sehr viel näher erläutert werden. Zur Beobachtung dieser ultraschnellen Dynamik des thermalisierenden und relaxierenden Elektronengases im Metall bedarf es daher eines Verfahrens, dessen Zeitauflösung deutlich besser als 1 ps ist.

Experimentellen Zugang zu dem elektronischen System eines Metalls erhält man unter anderem durch die Photoelektronenspektroskopie. Sie liefert die Verteilung der energetischen Zustände der Elektronen, die wiederum sehr eng mit der elektronischen Zustandsdichte verknüpft ist. Der physikalische Hintergrund zur Photoemission wird in dem folgenden Abschnitt dieses Kapitels vorgestellt, einige experimentelle Details zur Spektroskopiemethode folgen in Abschnitt 1.1.3. Das zur Untersuchung der schnellen Dynamik der Metallelektronen verwendete Verfahren der zeitaufgelösten Photoelektronenspektroskopie wird in dem Abschnitt 1.3 präsentiert. Die nach einer (optischen) Anregung des elektronischen Systems auftretenden verschiedenen Ener-

giedissipationskanäle und die jeweilige Relaxationsdynamik der beteiligten Prozesse werden in Abschnitt 1.2 vorgestellt.

Einen wesentlichen Nebeneffekt bei der Beleuchtung strukturierter Oberflächen mit ultrakurzen Laserimpulsen hoher Spitzenintensität, wie sie bei den Untersuchungen im Zusammenhang mit der (zeitaufgelösten) Photoelektronenspektroskopie verwendet werden sollen, stellt eine lokale Überhöhung des elektrischen Feldes an der Festkörperoberfläche dar. Sie kann bei Strukturabmessungen von der Größenordnung einiger weniger Mikrometer ($1\,\mu\text{m} = 10^{-6}\,\text{m}$) gegebenenfalls zu einer zusätzlichen Feldemission von Elektronen führen, was erheblichen Einfluss auf die Gestalt und Interpretation der Photoemissionsresultate haben wird. Einigen grundlegenden Aspekten dieser Emission durch die elektrische Feldüberhöhung ist daher der Abschnitt 1.2.4 dieses Kapitels gewidmet.

1.1 Photoinduzierte Elektronenemission

Eine systematische spektroskopische Vermessung der kinetischen Energien photoemittierter Elektronen verschiedener Materialien begann etwa in der zweiten Hälfte des 20sten Jahrhunderts. Die Messmethode basiert auf dem photoelektrischen Effekt, der bereits im Jahr 1886 von W. HALLWACHS und H. HERTZ noch vor der Entdeckung des Elektrons erstmals untersucht wurde [47, 51]. Eine theoretische Erklärung des Photoeffektes veröffentlichte A. EINSTEIN im Jahr 1905 [28]. Mit der dort geäußerten Lichtquantenhypothese legte er einen der ersten Grundsteine für das wichtige Gebäude der Quantenphysik. Nicht zuletzt deswegen wurde ihm im Jahr 1921 der Nobelpreis verliehen.

Im Zusammenhang mit den Arbeiten von K. SIEGBAHN, für die man ihn im Jahr 1981 mit einem Nobelpreis auszeichnete, wurde seit etwa 1960 das Verfahren der Photoelektronenspektroskopie immer wieder verbessert und entwickelte sich innerhalb der naturwissenschaftlichen Disziplinen zu einem Standardwerkzeug. Das so gewonnene Verständnis der Photoemission kondensierte im Wesentlichen in zwei theoretischen Modellen: In dem Drei-Stufen-Model und dem Ein-Stufen-Modell der Photoemission. Bei dem Ein-Stufen-Modell werden Erkenntnisse aus der Beugung niederenergetischer Elektronen an Festkörperoberflächen (engl. **Low Energy Electron Diffraction**, LEED) insofern eingebracht, als die Beschreibung der Photoemission Ähnlichkeit mit dem Vorgang aufweist, den man - unter Zeitumkehr - bei LEED-Experimenten beobachtet. Da aber der Formalismus dieser inversen LEED-Theorie in dieser Arbeit keinen Niederschlag finden wird, soll in diesem Abschnitt lediglich kurz auf das anschauliche Drei-Stufen-Modell der Photoemission eingegangen werden.

1.1.1 Photoeffekt und einsteinsche Gleichung

Bei der Bestrahlung einer elektrostatisch negativ aufgeladenen Metallprobe mit einer Lampe, die ultraviolettes Licht aussendet, wird man beobachten, dass die elektrische Ladung des Metalls während der Dauer der Bestrahlung abnimmt. Ein derartiges Experiment führte zu der Erkenntnis, dass durch die Absorption des kurzwelligen Lichtes Elektronen aus dem Metall herausgelöst werden, die das Metall mit einer maximalen¹ kinetischen Energie E_{kin} verlassen. Die Vermessung der Energien der durch den sogenannten äußeren lichtelektrischen oder Photo-Effekt erzeugten Elektronen stellt das Fundament der noch heute gängigen Photoemissions- oder Photoelektronenspektroskopie dar². Dabei erkannte man schnell, dass die Intensität der Beleuchtung lediglich Einfluss auf die Elektronenausbeute hat, nicht aber auf deren maximale kinetische Energien. Zur Erzeugung energiereicherer Elektronen bedarf es der Beleuchtung mit kurzwelligerer Strahlung. Der formale Zusammenhang zwischen kinetischer Energie photoemittierter Elektronen E_{kin} und der Frequenz ν des anregenden Lichtes ist linear und wird durch die einsteinsche Gleichung wiedergegeben [28]:

$$E_{kin} = h\nu - E_w, \quad (1.1)$$

wobei $h \cong 6,63 \cdot 10^{-34}$ Js das plancksche Wirkungsquantum ist. Die materialspezifische Austrittsarbeit E_w beschreibt den energetischen Abstand³ zwischen der Photoschwelle (Vakuumenergieniveau, vgl. hierzu auch Abb. 1.1 auf S. 6) und dem Fermi-Niveau E_F , also demjenigen Energieniveau mit der niedrigsten Elektronenbindungsenergie E_{Bind} . Anschaulich ist mit E_w diejenige minimale Energie gemeint, die aufgebracht werden muss, um ein Elektron aus einem metallischen Gitter zu entfernen. Durch die Austrittsarbeit wird eine (optische) Grenzfrequenz festgelegt, unterhalb derer keine Elektronenemission zu beobachten ist.

1.1.2 Drei-Stufen-Modell der Photoemission

Die mikroskopische Betrachtung der photoinduzierten Elektronenemission von Metallen kann mit einem rein phänomenologischen Modell beschrieben werden, welches den vollständigen Emissionsablauf dreistufig gliedert [8, 9]. Es soll hier zunächst vereinfachend angenommen werden, dass diese drei Stufen zeitlich hintereinander ablaufen.

¹Unter anderem bedingt durch Streuprozesse können auch langsamere Elektronen detektiert werden.

²In einem pn-Übergang einiger Halbleitermaterialien kann bei geeigneter Beleuchtung analog zu dem äußeren Photoeffekt in Durchlassrichtung eine Spannung auftreten, so dass an einen angeschlossenen Stromkreis eine Leistung abgegeben werden kann. Dieser sogenannte photovoltaische oder innere Photo-Effekt bildet die physikalische Grundlage von Solarzellen oder Halbleiter-Photodetektoren [39].

³Ganz allgemein wird in diesem Zusammenhang unterschieden zwischen der Elektronenaffinität (Abstand der oberen Leitungsbandkante vom Vakuumenergieniveau), der Ionisierungsenergie (Abstand der oberen Valenzbandkante vom Vakuumenergieniveau) und der Austrittsarbeit. In Metallen, wo die Fermi-Energie am oberen Rand des Valenzbandes liegt, sind Ionisierungsenergie und Austrittsarbeit gleichwertig.

- **Stufe 1: Photoanregung des Elektrons.** In der ersten der drei Stufen wird durch ein (Leitungs-)Elektron des Metalls ein Photon der Energie $h\nu = \hbar\omega$ absorbiert, wobei $\omega = 2\pi\nu$ ist und $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ die diracsche Konstante. Durch diese Absorption gelangt das Elektron von seinem Blochzustand in den Zustand eines freien Elektrons. Den durch die Absorption gewonnenen Energieüberschuss setzt es in den Stufen 2 und 3 um. Die Eindringtiefe δ des anregenden Lichtes ist durch die Absorptionskonstante α gegeben: $\delta = \frac{1}{\alpha}$, wobei α von dem Extinktionskoeffizient κ und der Wellenlänge λ abhängt gemäß

$$\alpha = \frac{4\pi}{\lambda} \kappa . \quad (1.2)$$

Die Eindringtiefe von Licht mit einer Wellenlänge von beispielsweise⁴ $\lambda = 160$ nm in Silber (Ag) beträgt bei einem Wert für $\kappa = 0,86$ [10] demnach $\delta \cong 15$ nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Die Wahrscheinlichkeit p , Elektronen aus tieferen Regionen $z > \delta$ im Festkörper anzuregen, ist gemäß $p(z) \propto e^{-z/\delta}$ sehr gering. Einer Faustregel zufolge beträgt die optische Eindringtiefe bei der Valenzbandspektroskopie⁵ etwa 10..100 nm [54].

- **Stufe 2: Diffusion des Elektrons zur Oberfläche.** Die zweite Stufe der Photoemission besteht darin, dass das angeregte Elektron zu der Metall-Vakuum-Grenzfläche diffundiert. Auf seinem Weg durch das Gas freier Elektronen im metallischen Gitter kann das Elektron durch Stöße mit anderen Elektronen oder durch Stöße mit Ionenrümpfen seine Energie bereits innerhalb des Festkörpers dissipieren. Zu einer nennenswerten Elektron-Phonon-Wechselwirkung kommt es aber nur bei sehr langsamen Elektronen, so dass die Elektron-Elektron-Streuung als wesentlicher Energieverlustkanal anzusehen ist [54]. Die Streuprozesse stellen die Ursache von Sekundärelektronen dar, die in der Photoemission zu beobachten sind. Die (inelastische) mittlere freie Weglänge Λ eines Elektrons variiert mit seiner kinetischen Energie E_{kin} und mit dem Metall, in dem es sich bewegt. Bei $E_{kin} \cong 50$ eV hat Λ für alle Metalle ein Minimum: $\Lambda_{min} \cong 0,5$ nm [88]. Auch in diesem Zusammenhang besagt eine Faustregel, dass sich die mittlere freie Weglänge oder Ausdringtiefe des Elektrons bei der Valenzbandspektroskopie in einem Bereich von 1..10 nm bewegt [54]. Sie ist demnach maximal eine Größenordnung kleiner als die Eindringtiefe der anregenden Photonen.

⁴Die hier beispielhaft gewählten Werte entsprechen einer Anregung eines Silberfilms mit der fünften Harmonischen, wie sie in Kapitel 6 diskutiert wird. In einer Goldprobe, die mit einer Wellenlänge von 800 nm beleuchtet wird, ist die optische Eindringtiefe mit etwa 20 nm nur unwesentlich größer [43].

⁵Im Gegensatz zu den elektronischen Rumpfniveaus werden mit der Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) bevorzugt die Besetzungen der Elektronen aus dem Valenz- und/oder Leitungsband abgefragt, da die verwendeten Photonenenergien üblicherweise unterhalb von 100 eV sind. Daher wird diese Spektroskopie-Methode auch als Valenzbandspektroskopie bezeichnet. Die Definition der UPS folgt später auf Seite 8 und zu der Bezeichnung der Energiebänder sei auf die Angaben der Fußnote auf Seite 3 verwiesen.

- **Stufe 3: Emission des Elektrons.** Reicht die Normalkomponente der Geschwindigkeit des Elektrons aus, um beispielsweise in einem kristallinen Festkörper das Potenzial der Oberflächen-Barriere⁶ zu überwinden [54], so verlässt das Elektron das Metall und propagiert als freies Elektron im Vakuum. Dieser Vorgang wird in der dritten und letzten Stufe des Modells beschrieben. Elektronen, deren kinetische Energie zur Überwindung der Barriere nicht ausreicht, werden in den massiven Teil des Metalls (total) zurückreflektiert.

Neben dem zu wenig berücksichtigten Einfluss der Oberfläche auf das Photoelektronen-Spektrum muss bei einer vollständigeren Beschreibung der Photoemission auch der Wellencharakter der Elektronen eingehen. Dies beinhaltet beispielsweise auch Interferenzen von Elektronen, die aus dem massiven Material emittiert wurden, mit solchen, die von der Oberfläche stammen. Ebenso sollte es in dem Metall zur Interferenz kommen zwischen Elektronen, deren Bewegung verlustbehaftet ist, mit solchen, deren Bewegung als verlustfrei anzusehen ist. All diese Interferenzeffekte fanden keinen Einzug in das Drei-Stufen-Modell. Aus diesem Grund wurde ein Teil der bereits bewährten Modelle aus der LEED-Theorie invertiert, was zu einem Einstufen-Modell der Photoemission führte [65, 76]. Der Formalismus dieses Modells ist etwas komplizierter als der des Drei-Stufen-Modells. Dennoch liefert auch heute noch das konzeptionell einfachere Drei-Stufen-Modell für die meisten Fragestellungen ausreichend brauchbare Antworten [54].

1.1.3 Spektroskopie photoemittierter Elektronen

Wird ein Metall mit Licht beleuchtet, dessen Photonenenergie nur unwesentlich größer als die Austrittsarbeit ist ($h\nu \approx E_w$), so werden nur Elektronen emittiert, deren Bindungsenergien in etwa der Fermi-Energie entsprechen. Übersteigt die anregende Photonenenergie den Betrag der Austrittsarbeit ($h\nu \geq E_w$), so werden nicht nur Elektronen aus der Umgebung des Fermi-Energieniveaus E_F emittiert, sondern auch solche, deren Bindungsenergien E_{Bind} stärker sind. Die Energiebilanz der einsteinschen Gleichung (Gl. 1.1) muss daher um den Betrag dieser Bindungsenergie erweitert werden:

$$E_{kin} = h\nu - E_w - |E_{Bind}|, \quad (1.3)$$

Durch die Vermessung der kinetischen Energien photoemittierter Elektronen kann bei bekannter Anregungsenergie $h\nu$ und bei bekannter Austrittsarbeit E_w auf die

⁶Die energetische Oberflächen-Barriere wird durch die Symmetriebrechung der kristallinen Struktur an der Festkörper-Vakuum-Grenzfläche gebildet. Sie ist die wesentliche Ursache dafür, dass beispielsweise im Metall die Elektronen ohne Anregung den Festkörper nicht verlassen.

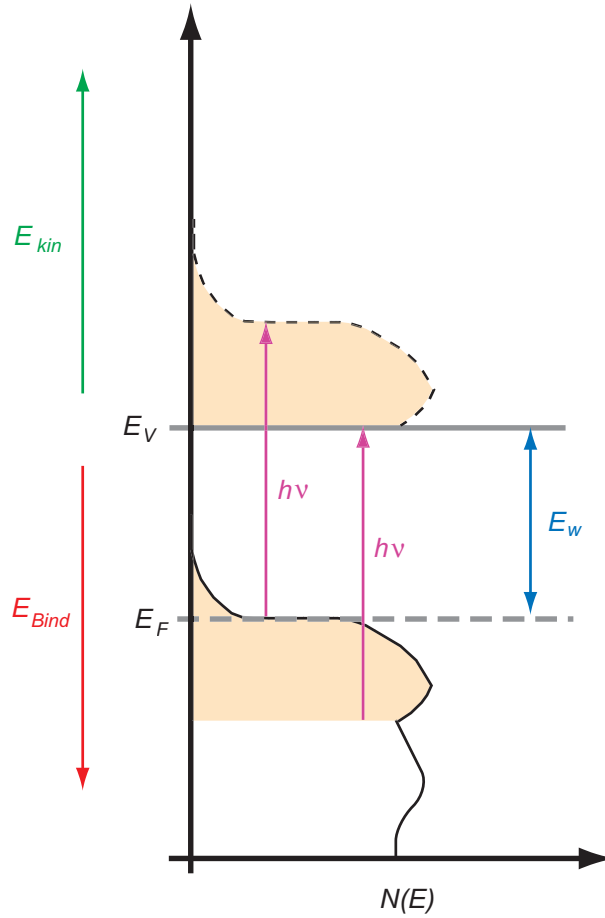


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der Valenzbandspektroskopie: Durch die Absorption von Photonen der Energie $h\nu$ (violett dargestellt) werden Elektronen über das Vakuumenergieniveau E_V angeregt, so dass deren kinetische Energie E_{kin} (grün) vermessen werden kann. Daraus kann die Bindungsenergie E_{Bind} (rot) bestimmt werden, wodurch es möglich ist, die Besetzung $N(E)$ zu messen. Zur Überwindung der Austrittsarbeit E_w muss gelten: $h\nu \geq E_w$. Die Vermessung der Besetzung von Energieniveaus, die unterhalb des gelb markierten Bereichs liegen, bedarf einer Anregung mit höherer Frequenz ν .

Bindungsenergie der Elektronen geschlossen werden⁷. Apparativ geschieht dies beispielsweise durch Vermessung der Flugzeit t der emittierten Elektronen mit Ruhemasse $m_e \cong 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ und Geschwindigkeit v entlang einer abgeschirmten Driftstrecke der Länge L . Über die Beziehung $E_{kin} = \frac{1}{2} m_e v^2 = \frac{m_e L^2}{2} \frac{1}{t^2} = E_{kin}(t)$ folgt die kinetische

⁷In den Standardwerken der Festkörperphysik werden im Zusammenhang mit der Photoemission die kinetischen Energien der emittierten Elektronen üblicherweise auf die Fermi-Energie E_F bezogen [103]. Aus diesem Grund lautet die Beschriftung der Energieachsen der in dieser Arbeit gezeigten Photoemissionsspektren immer $E - E_F$. Experimentell wird die kinetische Energie aber relativ zum Vakuumenergieniveau E_V gemessen. Da die Energiedifferenz zwischen Vakuumenergieniveau und Fermi-Niveau (bei Metallen ist das die Austrittsarbeit) oft nicht exakt angegeben werden kann, empfiehlt sich eine experimentelle Bestimmung der Lage der Fermi-Kante mit einer metallischen Referenzprobe.

Energie des Elektrons und mit der Bilanz aus Gleichung 1.3 seine Bindungsenergie. Es ist demnach möglich, durch die Absorption energiereicher Photonen eine Replik der Elektronenenergie-Verteilungsfunktion $N(E)$ zu erzeugen, was in Abbildung 1.1 verdeutlicht werden soll. Dieser Sachverhalt ist *das* attraktive Alleinstellungsmerkmal der Photoelektronenspektroskopie!

Die Energieverteilung oder Besetzung $N(E)$ gibt an, mit welcher Häufigkeit in einem (metallischen) Festkörper Elektronen bestimmter Bindungsenergien E anzutreffen sind. Sie ist über die Verteilungsfunktion $f(E)$ mit der elektronischen Zustandsdichte⁸ DOS des Festkörpers verknüpft [58]: $N(E) \propto \int_0^\infty f(E) \cdot \text{DOS} dE$. Die Absorption energiereicherer Photonen führt somit dazu, dass neben den langsamen Elektronen aus dem tiefsten angeregten Zustand auch deutlich schnellere anzutreffen sind, die ihren Ursprung in Zuständen nahe des Fermi-Niveaus haben.

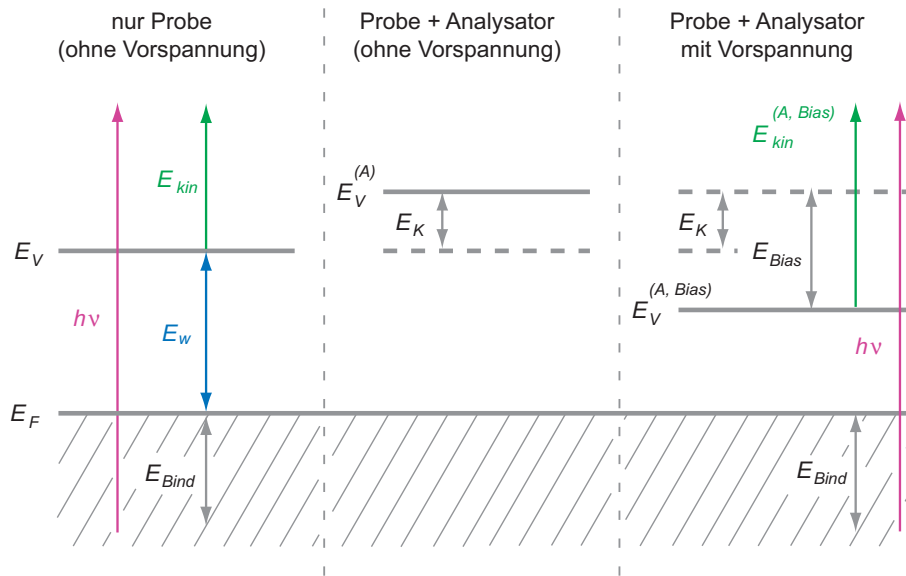


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung der Verschiebung der Energieniveaus: Im linken Teil der Abbildung ist die Lage der Energieniveaus dargestellt, wie sie bei einer Metallprobe anzutreffen ist, die mit der Photonenenergie $h\nu$ angeregt wird. Durch die Kontaktierung der Probe mit dem Analysator verschiebt sich die Lage des Vakuumenergieniveaus ($E_V^{(A)}$) um den Betrag des Kontaktpotenzials E_K . Bei Anlegen einer Vorspannung U_{Bias} wird das Vakuumenergieniveau erneut verschoben ($E_V^{(A, Bias)}$), so dass die gemessene kinetische Energie $E_{kin}^{(A, Bias)}$ gemäß Gleichung 1.4 um die Beträge E_K und $E_{Bias} = eU_{Bias}$ korrigiert werden muss.

⁸Da eine Anregung der Elektronen von einem Niveau unterhalb von E_F in einen Zustand oberhalb des Vakuumenergieniveaus E_V stattfindet, handelt es sich stets um die sogenannte kombinierte Zustandsdichte oder Joint Density Of States (JDOS), bei der die Übergangswahrscheinlichkeiten in die beteiligten Endzustände mitberücksichtigt sind.

Die Erfassung der Flugzeit erfolgt durch die Detektion der Elektronen und wird im Abschnitt 3.3 des Kapitels 3 erklärt, wo die wesentlichen Details des gesamten apparativen Aufbaus beschrieben werden. Die Detektion von Elektronen stellt allgemein keine große Herausforderung dar [54], was sich als ein weiterer Vorteil der Photoelektronenspektroskopie erweist. Um aber auch die vergleichsweise langen Flugzeiten der langsamsten Elektronen genau erfassen zu können, kann die Metallprobe gegenüber dem Detektor auf ein negatives elektrostatisches Potenzial gelegt werden, so dass die Elektronen zu dem Detektor beschleunigt werden. Dieser Umstand und die Tatsache, dass durch den Transport der Ladungsträger von der Probe zum Detektor eine elektrisch leitende Verbindung zwischen Probe und Detektor hergestellt wird, hat Einfluss auf die Energiebilanz der Gleichung 1.3. Durch das zwischen Probe und Detektor auftretende Kontaktpotenzial E_K und die (beschleunigende) Vorspannung U_{Bias} der Probe verschieben sich die Energieniveaus, was in Abbildung 1.2 veranschaulicht wird. Für die vollständige Auswertung der kinetischen Energien der Elektronen im Hinblick auf deren absolute Bindungsenergie muss Gleichung 1.3 daher wie folgt modifiziert werden:

$$E_{kin} = h\nu - E_w - |E_{Bind}| - E_K + \underbrace{E_{Bias}}_{eU_{Bias}}. \quad (1.4)$$

Hierin ist $e \cong 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ die Elementarladung. Bei Photonenenergien von $h\nu \leq 100 \text{ eV}$ entstammt das anregende Licht aus dem (vakuum-)ultravioletten Spektralbereich und die gängige Spektroskopiemethode zur Erzeugung von Valenzbandspektren wird **Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie** (UPS) genannt. Wird mit $h\nu \geq 100 \text{ eV}$ angeregt, also mit Licht aus dem (weichen) Röntgenbereich, ist von **Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie** (engl. **X-Ray Photoelectron Spectroscopy**, XPS) die Rede. Bei derart starker Anregung können auch die Besetzungen elektronischer Rumpfniveaus untersucht werden. Da die energetische Lage der Rumpfniveaus vom chemischen Zustand der Probe abhängt, hat dieses Verfahren bereits früh Einzug in die chemische Analytik gefunden, wo es die Bezeichnung ESCA trägt (engl. **E**lectron **S**pectroscopy for **C**hemical **A**nalysis) [54]. Hier wird häufig mit den Photonenenergien $h\nu = 1.254 \text{ eV}$ (Mg K_α) oder 1.487 eV (Al K_α) gearbeitet.

Die Abhängigkeit der Elektronenenergie E vom Wellenvektor \vec{k} der Elektronen (oder von ihrem Impuls \vec{p}) nennt man Dispersionsrelation $E(\vec{k})$. Bei Bravaisgittern, wie man sie in Metallen antrifft, wird die auf die Elementarzelle des reziproken Raumes⁹ reduzierte Darstellung dieser Relation Bandstruktur¹⁰ genannt. Aufgrund der Dispersion verlassen die Elektronen den Festkörper in unterschiedlichen Richtungen mit unterschiedlichen kinetischen Energien. Diesem Sachverhalt widmet sich die winkel aufgelöste Photoemissionsspektroskopie (engl. **A**ngular **R**esolved **UPS**, ARUPS), wo

⁹Die Elementarzelle des reziproken Raumes wird auch als erste Brillouinzone bezeichnet.

¹⁰Die elektronischen Zustände werden in einem metallischen Festkörper durch Bänder beschrieben.

die Elektronenverteilung für variable Emissionswinkel gemessen werden kann. Da im Umfang dieser Arbeit lediglich winkelintegrierte Messungen durchgeführt wurden, soll dem winkelaufgelösten Verfahren hier keine weitere Beachtung geschenkt werden.

1.2 Wechselwirkung der Metallelektronen mit Licht

Ein Schwerpunkt der Untersuchungen im Umfang der in Kapitel 6 und 7 vorgestellten experimentellen Arbeiten werden wesentliche Details der Wechselwirkung des Elektronengases eines metallischen Festkörpers mit Licht darstellen. Gegenüber anderen Festkörpern zeichnen sich Metalle dadurch aus, dass sie über ein System aus delokalisierten Elektronen verfügen, deren Eigenschaften mit denen eines gasförmigen Ensembles verglichen werden können. Wie in diesem Kapitel bereits eingangs erwähnt wurde, liefert in dem Zusammenhang die schnelle Dynamik dieser Elektronen und ihre verschiedenen Energiedissipationskanäle nach Anregung mit ultrakurzen Laserimpulsen eine Vielzahl an spannenden und wichtigen Fragestellungen. Es sollen daher in diesem Abschnitt zunächst einige theoretische Grundlagen zu der Beschreibung der Elektronen und einiger ihrer Streuprozesse im Metall erläutert werden.

Die freien Elektronen eines metallischen Festkörpers wurden von P. DRUDE als (ideales) Gas beschrieben [25], und die Verteilung ihrer kinetischen Energien bei der Temperatur T_{El} ist durch die statistische Fermi-Dirac-Verteilung gegeben [56]:

$$f(E, T_{El}) = \left(1 + e^{\frac{E - E_F}{k_B T_{El}}} \right)^{-1}, \quad (1.5)$$

wobei

$$E_F = \frac{\left(\frac{3n_0}{8\pi} \right)^{2/3} (2\pi\hbar)^2}{2m_e}. \quad (1.6)$$

E_F ist die Fermi-Energie¹¹ [4] und es sind E die Energie der Elektronen, $k_B \cong 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$ die Boltzmann-Konstante, T_{El} die Elektronentemperatur, n_0 die Elektronendichte im Metall, m_e die Elektronenmasse und \hbar die diracsche Konstante. Die Wechselwirkung eines Lichtimpulses mit einer Metalloberfläche und die damit verbundene Dissipation der elektromagnetischen Energie kann in mehrere Prozessschritte gegliedert werden [38], sofern es sich um eine kurzzeitige Anregung handelt. Was in diesem Zusammenhang 'kurzzeitig' bedeutet, wird im folgenden bei näherer Betrachtung der beteiligten Dissipationskanäle verdeutlicht.

Zunächst findet durch die (Leitungs-)Elektronen des Metalls eine Absorption der

¹¹Für Temperaturen $T \gg 0$ ist E_F durch das temperaturabhängige chemische Potenzial $E_0(T)$ zu ersetzen.

elektromagnetischen Energie statt, die mit einer Anregung der Elektronen einhergeht. Im zweiten Prozessschritt wird angenommen, dass die angeregten Elektronen thermalisieren¹², das heißt das Elektronengas erreicht durch starken (inelastischen) Impulsaustausch der Elektronen untereinander eine Momentan-Temperatur, die je nach absorbierten Strahlungsfluenz einige tausend Kelvin höher sein kann als die Temperatur des Gitters [32, 85]. Es wird darüber hinaus angenommen, dass durch diese so genannten Elektron-Elektron-Stöße (kurz: $e-e$ -Stöße) ein 'heißes' Elektronengas [34] erzeugt wird, was darauf zurückzuführen ist, dass die elektronische Wärmekapazität C_{El} um etwa ein bis zwei Größenordnungen geringer ist als die des Metallgitters C_{Gitter} [32].

Im letzten Prozessschritt wird angenommen, dass die heißen Elektronen unter Emission von Phononen relaxieren; der Vorgang wird (inelastischer) Elektron-Phonon-Stoß genannt ($e-ph$ -Stoß) [13]. Dabei wird der größte Teil ihrer Überschussenergie an das Gitter übertragen, wodurch das Gitter aufgeheizt wird [33].

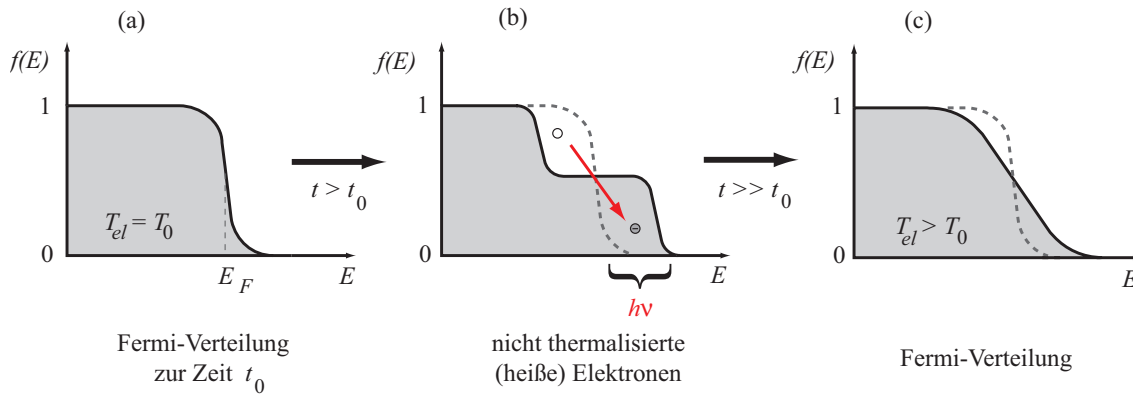


Abbildung 1.3: Durch die Absorption eines Photons zur Zeit $t = t_0$ werden zunächst heiße Elektronen erzeugt, so dass die Verteilungsfunktion $f(E)$ von der Fermi-Dirac-Verteilung im linken Bild (a) abweicht. Die energetische Breite dieser Anregung entspricht gerade der Energie der absorbierten Photonen $h\nu$ (b). Nach der Dissipation der Energie der angeregten Elektronen in den Festkörper, die durch $e-ph$ -Stöße dominiert wird, ist wieder eine Fermi-Dirac-Verteilung anzutreffen (c).

Dieser als mehrstufig beschriebene Ablauf der Energierelaxation heißer Elektronen im Metall kann gemäß Abbildung 1.3 anhand der Energieverteilung der Elektronen leicht nachvollzogen werden. Die anfängliche Fermi-Dirac-Verteilung (a) wird durch Photonenabsorption und die damit verbundene Erzeugung heißer Elektronen verändert (b). Nachdem die heißen Elektronen mit dem Gitter thermalisiert sind, wird wieder eine Fermi-Dirac-Verteilung erreicht, deren Steigung sich von der anfänglichen Verteilung unterscheidet (c).

¹²Die Thermalisierung soll gemäß [79] hier als diejenige Zeit angesehen werden, die vergeht, bis das angeregte Elektronengas sich genauso verhält wie ein Gas mit Fermi-Dirac-Verteilung bei gleicher Gesamtenergie.

1.2.1 Dynamik der Energiedissipation

Die Dynamik der Relaxation wird durch die jeweiligen Stoßzeiten bestimmt, die für die beteiligten Streuprozesse sehr unterschiedlich sind [56]. Im Fall der e - e -Wechselwirkung beträgt sie - je nach Metall - einige 10 fs [41, 91] und bei der e - ph -Streuung beträgt sie einige 100 fs [38], so dass für die Rückkehr der Elektronen zum lokalen Gleichgewicht insgesamt eine Dauer von einigen wenigen ps angenommen werden darf [1, 2, 32, 85, 100]. Insofern bedarf es zur Erzeugung - und Beobachtung - einer signifikanten Nicht-Gleichgewichtsverteilung im elektronischen System des Metalls einer Anregung und Diagnose mit Lichtimpulsen, deren Dauer kürzer ist als die e - ph -Relaxationszeit¹³.

Eine Anregung der Elektronen durch einen ultrakurzen Laserimpuls von etwa 100 fs Dauer oder weniger wird ultraschnelles Heizen genannt [29]. In dem Formalismus zur Beschreibung des Energietransportes in einem derart angeregten Metall wird sowohl dem elektronischen Subsystem als auch dem Gitter jeweils eine eigene Temperatur zugeordnet. Die Elektronen-Temperatur T_{El} gehorcht dabei einer Fermi-Dirac-Verteilung und die Temperatur des Gitters T_{Gitter} ist durch Phononen gegeben, deren Energien durch eine Bose-Einstein-Verteilung beschrieben werden. In dem so genannten Zwei-Temperatur-Modell (2TM) wechselwirken die Elektronen mit den Phononen, so dass irgendwann gilt: $T_{El} \equiv T_{Gitter}$ [2, 93]. Formal wird diese Wechselwirkung durch zwei gekoppelte Differentialgleichungen beschrieben:

$$C_{El} \frac{\partial T_{El}}{\partial t} = \eta \nabla^2 T_{El} - g (T_{El} - T_{Gitter}) + A_{EM}(r, t) \quad (1.7)$$

$$C_{Gitter} \frac{\partial T_{Gitter}}{\partial t} = g (T_{El} - T_{Gitter}) , \quad (1.8)$$

wobei η die thermische Leitfähigkeit ist. Der Parameter g wird als thermische Relaxationsrate bezeichnet und ist gemäß [93] gegeben durch

$$g = \frac{3\hbar\chi \langle \omega^2 \rangle \Gamma}{\pi k_b} . \quad (1.9)$$

Hierin ist $\langle \omega^2 \rangle$ das mittlere Quadrat der Phononen-Frequenz und Γ ist durch die Wärmekapazität des Elektronengases $C_{El} = \Gamma T_{El}$ festgelegt (vgl. auch Gl. 1.14 auf S. 18). Der Ausdruck $\eta \nabla^2 T_{El}$ in Gleichung 1.7 berücksichtigt die Diffusion und $A_{EM}(r, t)$ die elektromagnetische Anregung des Metalls [1]. χ wird als Elektron-Phonon-Kopplungskonstante bezeichnet.

¹³Die Relaxationszeit oder mittlere Streuzeit ist die Zeit, die im Mittel zwischen zwei Stoßprozessen vergeht [102].

1.2.2 Experimenteller Zugang zur Dynamik der Energiedissipation

Die Kombination aktueller Fragestellungen hinsichtlich der Energiedissipation angeregter Elektronen mit dem bewährten Instrument der Photoelektronenspektroskopie liefert nun die Möglichkeit, zum einen eine durch ultrakurze Impulse gezielt erzeugte Nicht-Gleichgewichtsverteilung heißer Elektronen direkt zu untersuchen und zum anderen ist bei hinreichend energiereicher Anregung auch eine zeitaufgelöste Valenzband- und Rumpfniveau-Spektroskopie möglich. Beides stellt gegenüber den indirekten Methoden eine Vielzahl an neuen Erkenntnissen in Aussicht [33, 63]. Auf einige dieser neuen, bislang ungeklärten Fragestellungen und ihrer Einordnung innerhalb der etablierten festkörperphysikalischen Modelle, zu dem auch das 2TM gehört, soll in diesem Abschnitt kurz eingegangen werden:

Einen nicht-thermischen Zugang zu der formalen Beschreibung der Relaxation angeregter, nicht thermalisierter Elektronen untereinander durch die e - e -Streuung bietet Landaus Transporttheorie der Fermi-Flüssigkeit [4, 73]. Doch bereits hier machen aktuelle Forschungsergebnisse Verbesserungen insofern erforderlich, als beispielsweise nicht erklärt werden kann, warum vergleichsweise schwach angeregte Elektronen, deren Energie nur etwa 0,1 eV über der Fermi-Energie liegt, deutlich langsamer in ein thermisches Gleichgewicht relaxieren als solche, die mit einigen eV deutlich stärker angeregt wurden. Darüber hinaus sind zwischen den vorhergesagten e - e -Stoßzeiten und den experimentell gemessenen nicht unerhebliche Abweichungen festgestellt worden [59].

Es ist bekannt, dass ein (optisch) angeregtes Elektron, seinen Stoßpartner aufgrund der Energieerhaltung immer unterhalb der Fermi-Energie finden wird. Nach dem Stoß haben aufgrund des Pauli-Prinzips beide Stoßpartner eine Energie oberhalb der Fermi-Energie. Die Rate, mit der ein solcher Streuprozess abläuft, ist neben der Elektronendichte auch von der Größe des Phasenraumes abhängig, das heißt von der Anzahl der zur Verfügung stehenden elektronischen Endzustände. Diese ist bei stärkerer Anregung deutlich größer als bei schwächerer. Schwach angeregte Elektronen relaxieren aufgrund des kleineren Phasenraumes langsamer als die stärker angeregten. Diese niederenergetischen Elektronen aber sind bei Untersuchungen hinsichtlich der Zeit entscheidend, die benötigt wird, bis sich eine Fermi-Dirac-Verteilung einstellt, die wiederum ein wichtiges Charakteristikum des gesamten Elektronengases ist [79, 102]. Dieser Sachverhalt soll verdeutlichen, wie bedeutend es ist, das transiente Verhalten der Elektronenverteilung insgesamt verstehen und voraussagen zu können. Denn für quantitative Vorhersagen dieser ultraschnellen Relaxationsdynamik innerhalb elektronischer Metall-Subsysteme fehlten bisher verlässliche Modelle. Ein Grund dafür mag sicherlich der bislang nicht in ausreichendem Umfang gegebene experimentelle Zugang zu diesen ultraschnellen Prozessen sein.

Zur Überprüfung der mit dem Zwei-Temperatur-Modell einhergehenden theoretischen Voraussagen hinsichtlich des Relaxationsverhaltens eines bereits thermalisierten Elektronengases wurden seit etwa 1990 einige indirekte Verfahren angewendet. Dazu gehören unter anderem zeitaufgelöste Pump-Abfrage-Untersuchungen der Änderungen von Reflektivität oder Transmission, sowie Abweichungen von Oberflächenplasmon-Resonanzen, sowohl in metallischen Proben als auch in Halbleitern [13, 22, 29, 32, 38, 40, 45, 85, 90]. In den Anfängen waren die Experimente oft durch geringe Fluenzen bei der Anregung oder durch eine zu geringe Zeitauflösung limitiert [27]. Außerdem konnte einer der wichtigsten Parameter der Festkörperphysik, die Elektronentemperatur, zunächst nicht direkt nachgewiesen werden, sondern musste unter Zuhilfenahme von Elektron-Phonon-Kopplungsparametern oder Diffusionsparametern geschlussfolgert werden [100].

Seit Verwendung immer kürzerer (und parallel dazu immer intensiverer) Impulse moderner Laseranlagen und der damit verbundenen höheren Zeitauflösung in Pump-Abfrage-Experimenten bei gleichzeitig stärker werdenden Anregungen der Metallproben bestehen bezüglich der Vollständigkeit oder Gültigkeit des 2TM auf Zeitskalen unterhalb einer Pikosekunde einige Zweifel [79]. Ursache dafür ist neben der Erzeugung von Sekundärelektronen unter anderem der Umstand, dass zur Equilibrierung des Elektronengases sehr viele e - e -Stöße erforderlich sind, wofür das System einige 10 bis einige 100 fs benötigt. In dem 2TM wird beispielsweise vorausgesetzt, dass die Verteilung der Elektronenenergien während der Dauer des anregenden Impulses bereits equilibriert ist. Ferner wird angenommen, dass die Thermalisierung der Elektronen und die Weitergabe der Energie an das Gitter zeitlich getrennt ablaufen [64]. Auf sehr kurzen Zeitskalen muss das 2TM zwangsläufig fraglich sein, da für Zeiten unterhalb der Thermalisierungszeit der Elektronentemperatur-Begriff an Bedeutung verliert [80]. Gemäß [42] werden darüber hinaus die e - ph -Stoßzeiten mit dem 2TM unterschätzt. Erst bei starker Anregung knapp unterhalb der Zerstörschwelle des Metalls erfolgt die Thermalisierung so schnell, dass das 2TM die Elektron-Phonon-Kopplung gut beschreibt. Der Schlüssel zur Beseitigung der genannten Diskrepanzen liegt demnach im Verständnis der Nicht-Gleichgewichtsverteilung der Elektronen, wodurch das etablierte 2TM eventuell ergänzt oder modifiziert werden muss.

Aus all diesen und vielen weiteren Fragestellungen resultiert der dringende Bedarf, das Verhalten angeregter und relaxierender Elektronen durch ein zeitaufgelöstes Messverfahren zu beobachten. Die zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie liefert hier einen neuen und direkten Zugang zu den zeitlichen Änderungen der Elektronenverteilung innerhalb des Festkörpers.

Neben der hier genannten e - ph -Streuung können die Elektronen außerdem ihre Energie durch Streuung an Kristalldefekten, durch ballistischen Transport (Diffusion), durch Wärmeabfuhr infolge thermischer Leitfähigkeit an der Oberfläche sowie durch Interbandübergänge abgeben [22, 33, 64]. Da diese Mechanismen aber ledig-

lich einen vernachlässigbar geringen Beitrag an der Energiedissipation haben, soll ihnen hier keine weitere Aufmerksamkeit geschenkt werden. Darüber hinaus vernachlässigbar ist der Diffusionsbeitrag in dünnen Metallfilmen [93]. Ebenso finden Phonon-Phonon-Wechselwirkungen hier keine nähere Beachtung. Nicht vernachlässigbar im Zusammenhang mit dem ultraschnellen Heizen hingegen sind Beiträge durch thermische Prozesse, die im folgenden Abschnitt vorgestellt werden.

1.2.3 Thermisch assistierte Photoemission

Bei dem bisher vorgestellten Photoemissions-Prozess wurde lediglich davon ausgegangen, dass die Elektronen ausschließlich durch Absorption *eines* geeigneten Photons emittiert wurden. Die Energie dieses einzelnen Photons muss dabei mindestens genauso groß sein wie die Austrittsarbeit. Aufgrund der hohen Intensitäten der anregenden Laserimpulse besteht die Möglichkeit, dass durch die (simultane) Absorption mehrerer Photonen ein Elektron über die Photoschwelle promoviert wird. Dabei ist die Energie eines einzelnen Photons kleiner als die zu überwindende Austrittsarbeit. In diesem Fall ist von einer **Mehr-Photonen-Photoemission** (MPPE) die Rede. Da für Mehr-Photonen-Prozesse eine geringere Wahrscheinlichkeit gegeben ist als für einen Ein-Photonen-Prozess, ist - bei gleicher Intensität der Anregungsimpulse - die Elektrodenausbeute einer MPPE mit unter einige Größenordnungen geringer.

Neben der Absorption eines oder mehrerer geeigneter Photonen kann es in Metallen zu einer thermischen Emission kommen, wie sie beispielsweise in einer Glühkathode oder einem Filament Anwendung findet. Dort wird durch einen elektrischen Strom das Metall (thermisch) geheizt, so dass die Metallelektronen durch die überschüssige thermische Energie über das Vakuumenergieniveau gehoben werden.

Wie in diesem Abschnitt bereits beschrieben wurde, wird bei der Absorption hochintensiver Laserimpulse in dem Elektronengas ein thermisches Nicht-Gleichgewicht verursacht, so dass ein Mischprozess aus thermischer Emission und (Mehr-Photonen-)Photoemission denkbar ist. In diesem Zusammenhang ist in der Literatur oft die Rede von thermisch assistierter oder thermionischer MPPE [2, 38, 81]. Ist eine Photoemission thermisch assistiert, so wird sich das in den Emissionsspektren dadurch äußern, dass sie gegenüber einem reinen (Mehr-Photonen-)Photoemissionsspektrum energetisch stark verbreitert sind [81]. Aus dieser Verbreiterung ließe sich abschätzen, wie groß der Anteil thermischer Elektronen ist im Vergleich zu denen, die photoemittiert wurden.

Es konnte bereits gezeigt werden, dass thermisch assistierte Prozesse erst knapp unterhalb der Zerstörschwelle des Metalls eine nennenswerte Rolle spielen [81]. Die im experimentellen Teil dieser Arbeit vorgestellten Spektren sind überwiegend auf Gold- und Silberproben entstanden, wo die Zerstörschwelle etwa bei einigen hundert $\frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$ einfallender Fluenz liegt. Die verwendeten Fluenzen in den dort beschriebenen

Experimenten sind aber einige Größenordnungen unterhalb dieser Schwelle, so dass hier zunächst davon ausgegangen werden darf, dass thermisch assistierte Prozesse gegenüber den reinen Photoemissionsprozessen vernachlässigt werden können. Erst oberhalb einer Anregungstemperatur des Elektronengases von 3.000 K können thermisch assistierte MPPE-Beiträge die gemessenen Spektren verfälschen¹⁴, bei Temperaturen über 10.000 K dominieren dann rein thermische Prozesse die Emission [81]. Zu der Temperatur des angeregten Elektronengases wird im letzten Abschnitt dieses Kapitels noch ausführlicher Stellung genommen.

1.2.4 Feldemission

Durch die Anwesenheit eines hinreichend starken äußeren elektrischen Feldes kann die Oberflächen-Potenzialbarriere eines Metalls derart deformiert werden, dass die Metallelektronen diese durch den Tunneleffekt überwinden können und das Metall verlassen [87]. Dieses Phänomen tritt bei elektrischen Feldstärken $\mathcal{E}_{FE} \geq 10^9 \frac{\text{V}}{\text{m}}$ auf und wird als kalte Emission oder Feldemission bezeichnet [101].

Da (metallische) Oberflächen infolge ihrer Rauigkeit auf einer Nanometer-Skala oft über Erhebungen oder spitzenartige Strukturen mit einer als radial zu betrachtenden Symmetrie verfügen, kann es zu einer geometrisch bedingten lokalen Überhöhung der (äußeren) elektrischen Feldstärke \mathcal{E} kommen. Die Beziehung zwischen Feldstärke und elektrostatischem Potenzial ϕ ist beispielsweise außerhalb einer geladenen Metallkugel gegeben durch $\mathcal{E} = \frac{\phi}{r}$, wobei r der radiale Abstand vom Kugelzentrum ist. Auf der Kugeloberfläche wird $r = R$ minimal, so dass das elektrische Feld dort maximal wird. Bei sehr kleinen Radien kann daher die Überhöhung sehr stark werden. Zur Abschätzung der Überhöhung wird ein (geometrieabhängiger) Faktor eingeführt [44, 87, 101]:

$$\mathcal{E}_{Tip} = \beta \mathcal{E} , \quad (1.10)$$

wobei \mathcal{E}_{Tip} das überhöhte Feld darstellt. Abstrahiert man eine spitzenartige Erhebung zu einem Zylinder der Höhe H mit aufgesetzter Halbkugel vom Radius R , so ergibt sich für den Überhöhungsfaktor β [98]:

$$\beta = \frac{H}{R} + 2 . \quad (1.11)$$

Eine realistischere Beschreibung der Geometrie einer Oberflächenerhebung wäre ein Kegelstumpf mit aufgesetzter Halbkugel. Für diese Geometrie ist die Feldüberhöhung gemäß [101] etwas kleiner, so dass die in Gleichung 1.11 eingegangene Zylindergeometrie die tatsächliche Überhöhung etwas überschätzt.

¹⁴Bei derart hohen Anregungen können die Spektren zusätzlich noch erheblich durch Raumladungseffekte verfälscht werden, siehe dazu Kapitel 5.

Ein Laserimpuls mit einer Energie von $E = 25 \mu\text{J}$, einer Impulsdauer von $\tau_0 = 50 \text{ fs}$ und einem Strahlquerschnitt von $A = 1 \text{ mm}^2$ verfügt über eine Spitzenintensität von $I = \frac{E}{\tau_0 A} \cong 5 \cdot 10^{10} \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ und verursacht beispielsweise ein elektrisches Feld von

$$\mathcal{E} = \sqrt{\frac{2I}{\epsilon_0 c}} = 6,2 \cdot 10^8 \frac{\text{V}}{\text{m}}, \quad (1.12)$$

wobei $\epsilon_0 \cong 8,85 \cdot 10^{-12} \frac{\text{As}}{\text{Vm}}$ die Vakuum-Dielektrizitätskonstante und $c \cong 2,99 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ die Vakuumlichtgeschwindigkeit ist. Gelänge es nun beispielsweise, dieses Feld durch geeignete Strukturen um den Faktor 5 zu überhöhen, so wäre es durchaus denkbar, dass es bei der Wechselwirkung eines solchen Impulses mit einer geeigneten Oberfläche zur Feldemission kommen könnte. Das Energiespektrum ausschließlich feldemittierter Elektronen hätte eine geringe Breite von einigen wenigen 10 meV [44]. Jedoch wurden bei Anregungen mit ultrakurzen (IR-)Laserimpulsen immer wieder Energiespektren emittierter Metallelektronen nachgewiesen, deren energetische Breite sich über etliche eV erstreckt hat [5, 81]. In diesem Zusammenhang wurde die Möglichkeit diskutiert, dass es durch den intensiven Laserimpuls auf einer makroskopisch strukturierten Oberfläche zu einer kollektiven, resonanten Schwingungsanregung der Elektronen gegen die Ionenrümpfe kommen kann, die sich parallel zur Oberfläche ausbreitet. Bei dieser Oberflächenplasmonen-Anregung kann das Elektronengas lokal auf Temperaturen jenseits von 5.000 K aufgeheizt werden.

Zu einer derart hochangeregten, lokalen, nicht-thermischen Elektronenverteilung bedarf es allerdings sehr spezieller Bedingungen hinsichtlich der Beschaffenheit der Oberfläche [5]. In diesem Fall müsste von einem Mischprozess aus MPPE, plasmoninduzierter thermischer Emission und Feld- oder Tunnelemission ausgegangen werden, der auf nicht unerhebliche Weise von der Präparation der Oberfläche und der dadurch entstehenden Struktur abhängen sollte. Hinzu kommt, dass es an spitzenartigen Strukturen noch zu einer nichtlinearen Frequenzkonversion des anregenden Laserimpulses kommen kann, was wiederum direkten Einfluss auf die Photoemission haben kann [92]. Das fehlende Verständnis des Zusammenspiels sämtlicher Emissionsmechanismen rauer Oberflächen, die durch Femtosekunden-Laserimpulse angeregt wurden, führt in der Literatur immer wieder zu der etwas diffusen Verwendung des Begriffes der 'Hot-Spots'. Gemeint sind damit in der Regel räumliche Domänen auf einer Festkörperoberfläche, die im Vergleich zu ihrer Umgebung ein stärkeres beziehungsweise anormales Emissionsverhalten aufweisen [5, 30].

1.3 Pump-Abfrage-Methodik in der Spektroskopie

In der Ultrakurzzeit-Spektroskopie mit fs-Laserimpulsen hat sich seit einigen Jahren ein stroboskopisches Verfahren zur Untersuchung ultraschneller Phänomene etabliert. Ein Laserimpuls wird dazu mit einem Strahlteiler in zwei Fraktionen geteilt, von denen eine Fraktion über eine Verzögerungsstrecke variabler Länge geführt wird.

Mit Spiegeln werden die beiden zueinander verzögerten Impulsfragmente auf dem zu untersuchenden Material räumlich zusammengeführt. Durch die Verzögerung erreicht die eine Impulsfraktion die Probe gegenüber der anderen Fraktion vorzeitig. Dieser Impuls wird in der Literatur als Anrege-Impuls bezeichnet. Da aber in dieser Arbeit im Zusammenhang mit beiden Impulsen von einer (elektronischen) Anregung ausgegangen werden muss, wird der vorzeitig eintreffende Impuls im folgenden Pump-Impuls genannt. Dieser Pump-Impuls bevölkert nichtstationäre Zustände oder erzeugt eine Nicht-Gleichgewichtsverteilung, deren zeitliche Entwicklung von dem zweiten, dazu gezielt verzögerten Impuls abgefragt wird. Letzterer wird daher auch als Abfrage-Impuls bezeichnet.

Der Abfrage-Impuls liefert bei dieser stroboskopischen Spektroskopie-Methode einen oder mehrere Messwerte, die durch den zuvor eingetroffenen Impuls bewusst beeinflusst werden. Die zeitliche Verzögerung zwischen Pump- und Abfrage-Impuls wird durch die Länge der Verzögerungsstrecke definiert: Je länger die Verzögerung ist, desto früher findet die Anregung durch den ersten (Pump-)Impuls statt. Die nachträgliche Rekonstruktion mehrerer Messwerte, die durch den unterschiedlich verzögerten Abfrage-Impuls gewonnen werden, liefert schlussendlich ein Echtzeitbild von der Wirkung des anregenden Impulses in oder auf der zu untersuchenden Probe.

Die experimentelle Umsetzung eines Pump-Abfrage-Experimentes erfolgt meist durch einen optischen Aufbau, der einem Mach-Zehnder- oder einem Michelson-Interferometer gleicht. In einen Interferometerarm wird eine motorisch gesteuerte Verzögerungsbühne integriert, die die Verzögerung der beiden Impulsfraktionen bestimmt. An einer Stelle, wo die beiden Interferometerarme bereits wieder überlagert wurden, befindet sich die Probe.

Bei der konkreten Anwendung der Pump-Abfrage-Methodik hier bei der Photoelektronenspektroskopie treffen zwei Impulse auf die zu untersuchende, metallische Probe. Der erste (Pump-)Impuls wird von der Probe absorbiert, wodurch in der Probe eine Anregung verursacht wird. Diese Anregung wird im Wesentlichen darin bestehen, dass die Elektronen des Metalls auf ein höheres Energieniveau angehoben werden. Der zweite (Abfrage-)Impuls hat dann die Aufgabe, die Elektronen energetisch über die Photoschwelle (oder das Vakuumenergieniveau) zu heben. Je nach Photonenenergie vermag er dies entweder alleine oder in Kombination mit dem Pump-Impuls zu bewerkstelligen. Die photoemittierten Elektronen können dann spektroskopisch erfasst werden. Details dazu sind in den Kapiteln 3 und 7 nachzulesen. Anschaulich macht so der zum Pump-Impuls gezielt verzögerte Abfrage-Impuls eine Momentaufnahme der durch die optische Anregung modifizierten und noch nicht relaxierten Elektronenverteilung. Wie bei einem Film liefert die nachträgliche Aneinanderreihung dieser Momentaufnahmen dann den Gesamtablauf des Relaxationsprozesses in der angeregten Probe beziehungsweise dem elektronischen Subsystem.

1.4 Optische Anregung von Metallelektronen

Bei der Absorption von Photonen werden die Metallelektronen angeregt, wodurch das Elektronengas insofern aufgeheizt werden kann, als sich seine Temperatur von der des Metallgitters nach der Anregung unterscheiden wird. Die Thermalisierung der Elektronen untereinander durch Stöße führt zu einem heißen Elektronengas. Es wurde bereits kurz erwähnt, dass die Wärmekapazität dieses Elektronengases C_{El} etwa ein bis zwei Größenordnungen geringer ist als die des Gitters. Der kurzlebige Temperaturunterschied zwischen Elektronengas und Metallgitter kann daher beträchtlich sein. Nachstehende Rechnung dient der Bestimmung der maximalen Temperatur T_{max} des angeregten Elektronengases in Abhängigkeit der absorbierten Fluenz¹⁵ F_a der anregenden Lichtquelle. Die Temperaturänderung des Elektronengases ΔT ist proportional zur pro Volumen V absorbierten Energie E_a [58]:

$$\Delta T C_{El} = \frac{E_a}{V} = \frac{E_a}{A \delta} = \alpha F_a, \quad (1.13)$$

wobei die Absorptionskonstante $\alpha = \delta^{-1}$ durch Gleichung 1.2 gegeben ist. Die Wärmekapazität C_{El} hängt linear von der Temperatur des Elektronengases T_{El} ab:

$$C_{El} = \Gamma T_{El}. \quad (1.14)$$

Aus den Gleichungen 1.13 und 1.14 folgt unmittelbar

$$T_{El} \Delta T = \frac{\alpha F_a}{\Gamma}, \quad (1.15)$$

und durch Integration von Gleichung 1.15 erhält man

$$\int_{T_0}^{T_{max}} T_{El} dT = \frac{\alpha F_a}{\Gamma}. \quad (1.16)$$

Für die maximale Anregungstemperatur T_{max} erhält man somit

$$T_{max} = \sqrt{\frac{2\alpha F_a}{\Gamma} + T_0^2}. \quad (1.17)$$

Die absorbierte Fluenz F_a ist die pro beleuchteter Fläche $A = \frac{\pi d^2}{4}$ absorbierte Impulsenergie $E_a = (1 - R)E$. Hierin ist R die Reflektivität der Metallprobe und d die volle Halbwertsbreite des Strahlprofils (engl. **F**ull **W**idth of **H**alf **M**aximum, FWHM). Man

¹⁵Es müsste korrekt Energiefluenz heißen, also $\frac{\text{Teilchen}}{\text{Fläche}} \cdot \frac{\text{Energie}}{\text{Teilchen}} = \frac{\text{Energie}}{\text{Fläche}}$. Die Größe 'Fluenz' stammt ursprünglich aus der Elementarteilchenphysik und meint dort $\frac{\text{Teilchen}}{\text{Fläche}}$. Im Zusammenhang mit Photonen wird in der Literatur die Energiefluenz oft lediglich Fluenz genannt.

erhält

$$F_a = \frac{4(1-R)E}{\pi d^2}. \quad (1.18)$$

Die Reflektivität R des Metalls ist von der Polarisation und dem Einfallswinkel α_i des Lichtes abhängig, so dass für s-polarisiertes Licht gilt [10]

$$R_{s-pol} = \frac{\mathcal{A}_1^2 + \mathcal{A}_2^2 - 2\mathcal{A}_1 \cos \alpha_i + \cos^2 \alpha_i}{\mathcal{A}_1^2 + \mathcal{A}_2^2 + 2\mathcal{A}_1 \cos \alpha_i + \cos^2 \alpha_i}, \quad (1.19)$$

und für p-polarisierte¹⁶ Strahlung erhält man

$$R_{p-pol} = R_{s-pol} \frac{\mathcal{A}_1^2 + \mathcal{A}_2^2 - 2\mathcal{A}_1 \cos \alpha_i \tan \alpha_i + \cos^2 \alpha_i \tan^2 \alpha_i}{\mathcal{A}_1^2 + \mathcal{A}_2^2 + 2\mathcal{A}_1 \cos \alpha_i \tan \alpha_i + \cos^2 \alpha_i \tan^2 \alpha_i}. \quad (1.20)$$

Die Konstanten \mathcal{A}_1 und \mathcal{A}_2 hängen vom Realteil n_1 des komplexen Brechungsindex $\bar{n} = n_1 - i\kappa$ und dem Extinktionskoeffizient κ ab:

$$2\mathcal{A}_1^2 = \sqrt{(n_1^2 - \kappa^2 - \sin^2 \alpha_i)^2 + 4n_1^2 \kappa^2} + n_1^2 - \kappa^2 - \sin^2 \alpha_i, \quad (1.21)$$

$$2\mathcal{A}_2^2 = \sqrt{(n_1^2 - \kappa^2 - \sin^2 \alpha_i)^2 + 4n_1^2 \kappa^2} - n_1^2 + \kappa^2 + \sin^2 \alpha_i. \quad (1.22)$$

Mit diesen Gleichungen ist es nun möglich, bei gegebener absorbierter Fluenz der anregenden Lichtquelle die maximale Temperatur des Elektronengases zu bestimmen. Diese Temperaturänderung im elektronischen System sollte sich in einem Valenzbandspektrum photoemittierter Elektronen durch eine Änderung der Steigung an der Fermi-Kante niederschlagen.

Um nun abzuschätzen, wie stark sich eine Anregung der Elektronen in den Photoemissionsspektren auswirken wird, kann die Anregungsdichte ρ_a mit der Zustandsdichte der Metallelektronen an der Fermi-Kante ρ_F verglichen werden. Bei einer Anregung mit Photonen der Energie $\hbar\omega$ entspricht diese Anregungsdichte der pro Energieintervall $\hbar\omega$ verteilten Dichte der angeregten Elektronen n_a . Sie ist gegeben durch die Anzahl der pro Volumen angeregten Elektronen N_a . Unter der Voraussetzung¹⁷, dass pro Elektron ein Photon absorbiert wird, ist die Anzahl der angeregten Elektronen gegeben durch die Gesamtzahl der absorbierten Photonen, welche der Laser-Impulsenergie $(1-R)E$

¹⁶Schwingt der elektrische Feldvektor eines Laserimpulses parallel zu der Ebene, die von dem Propagationsvektor des Impulses und der Oberflächennormalen der beleuchteten Probe aufgespannt wird, so ist der Impuls p-polarisiert.

¹⁷Diese Annahme darf nicht mit der Quanteneffizienz der Photoemission verwechselt werden. Sie beträgt bei einer anregenden Photonenenergie von 5,5 eV gemäß [60] weniger als 10^{-4} .

entspricht:

$$N_a = \frac{(1 - R)E}{\hbar\omega}, \quad (1.23)$$

$$\Rightarrow n_a = \frac{(1 - R)E}{\hbar\omega} \frac{4\alpha}{\pi d^2}, \quad (1.24)$$

wobei R die Reflektivität ist, α gemäß Gleichung 1.2 die Absorptionskonstante ist und d das Strahlprofil (FWHM). Für die Anregungsdichte erhält man somit

$$\Rightarrow \rho_a = \frac{(1 - R)E}{(\hbar\omega)^2} \frac{4\alpha}{\pi d^2}. \quad (1.25)$$

Da in den Kapiteln 6 und 7 das Verhalten angeregter Metallelektronen speziell an Goldproben untersucht werden wird, erscheint es an dieser Stelle brauchbar, mit Hilfe einiger Gold-Materialdaten Abschätzungen vorzunehmen, sowohl für die Temperatur des Elektronengases als auch für die Anregungsdichte der Goldelektronen:

Beleuchtet man die Goldprobe bei Raumtemperatur $T_0 = 300$ K unter einem Winkel von $\alpha_i = 45^\circ$ mit s-polarisierten Impulsen ($\lambda = 800$ nm Wellenlänge, 50 fs Impulsdauer), deren Energie am Ort der Probe beispielsweise $E = 35 \mu\text{J}$ beträgt, so wird bei einem Strahlprofil von 1,3 mm (FWHM) eine Fluenz von $F_{\text{Laser}} \cong 2,5 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$ einstrahlt. Dies führt gemäß Gleichung 1.18 zu einer absorbierten Fluenz von $F_a \cong 0,1 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$, wobei in diesem Fall in Gleichung 1.18 R durch $R_{s\text{-pol}}$ aus Gleichung 1.19 zu ersetzen ist. Für die Absorptionskonstante ergibt sich gemäß Gleichung 1.2 und [10] der Wert $\alpha \cong 7,3 \cdot 10^5 \text{cm}^{-1}$. Die Proportionalitätskonstante Γ aus Gleichung 1.15 beträgt für Gold $\Gamma_{\text{Au}} \cong 0,65 \frac{\text{mJ}}{\text{molK}^2} \cong 66 \frac{\text{J}}{\text{m}^3\text{K}^2}$ [58, 90]. Mit den Angaben aus Gleichung 1.17 folgt daraus eine maximale Elektronengas-Temperatur von:

$$T_{\text{max}} \approx 1.200 \text{ K}. \quad (1.26)$$

Diese Temperaturerhöhung des Elektronengases sollte zum einen groß genug sein, um sie in einer Änderung der Steigung der Fermi-Kante eines Spektrums wiederzufinden. Andererseits ist die Temperatur nicht so hoch, dass thermisch assistierte Prozesse bei der Photoemission eine dominierende Rolle spielen werden.

Die Abschätzung der Stärke der Anregung in einem Valenzbandspektrum photoemittierter Elektronen erfolgt gemäß Gleichung 1.25. Mit den Materialdaten für Gold erhält man

$$\rho_a \cong 2,4 \cdot 10^{20} \frac{1}{\text{eVcm}^3}. \quad (1.27)$$

Gemäß den Angaben der Quelle [97], der auch Abbildung 6.4 auf Seite 79 entstammt, kann ein Wert für die Zustandsdichte ρ_F an der Fermi-Kante pro Volumen der Elementarzelle $V_{EZ} \cong 6,8 \cdot 10^{-23} \frac{1}{\text{cm}^3}$ abgelesen werden. Man erhält

$$\rho_F \cong 1,5 \cdot 10^{22} \frac{1}{\text{eV cm}^3} . \quad (1.28)$$

Für die Stärke der Anregung, die aus dem Quotienten der Gleichungen 1.27 und 1.28 folgt, ergibt sich somit ein Wert im Bereich einiger weniger Prozent (siehe auch [63]):

$$\frac{\rho_a}{\rho_F} \cong 1,5 \cdot 10^{-2} . \quad (1.29)$$

Es muss also bei der Abbildung der (angeregten) Zustandsdichte durch die Methode der Photoelektronenspektroskopie darauf geachtet werden, dass es möglich ist, in den gemessenen Photoemissionsspektren eine Änderung von etwa einem Prozent zu sehen. Da für die Aufzeichnung eines Photoemissionsspektrums pro Flugzeit- beziehungsweise Energieintervall diskrete Ereignisse¹⁸ gezählt werden, bedarf es zur Beobachtung einer Änderung von einem Prozent der Erfassung von mindestens 100 Ereignissen pro Intervall. Sinnvoll im Hinblick auf die Interpretation der Daten wären 1.000 Ereignisse pro Intervall oder mehr. Es ist demnach unbedingt erforderlich, dass die Spektren über einen dynamischen Bereich von mindestens etwa drei Größenordnungen verfügen. Bei einem deutlich kleineren dynamischen Bereich wären derart schwache Änderungen in den Spektren nicht eindeutig zu erkennen.

¹⁸Die messtechnischen Details der Apparatur werden in Kapitel 3 vorgestellt.

Kapitel 2

Erzeugung ultrakurzer Laserimpulse im UV-Bereich

Mit der Photoelektronenspektroskopie wird durch Absorption von Photonen die elektronische Zustandsdichte einer zu untersuchenden Probe abgebildet. Bei den meisten Metallen bedarf es aufgrund der zu überwindenden Austrittsarbeit von einigen eV zur Erzeugung eines Photoemissionsspektrums einer Anregung mit Licht im ultravioletten¹ (UV) Spektralbereich, also unterhalb einer Wellenlänge von etwa 380 nm (3,3 eV). Sollen beispielsweise Aussagen über den chemischen oder magnetischen Zustand der Struktur der Oberfläche gemacht werden [6], bedarf es der Abbildung stark gebundener Elektronen, also solcher von energetisch tief liegenden Zuständen. Dazu ist die Absorption hinreichend energiereicher Photonen aus dem extremen UV-Bereich nötig, in diesem Fall ist von XUV-Photoelektronenspektroskopie die Rede.

Zur Untersuchung von ultraschnellen physikalischen Prozessen hat sich inzwischen eine Methode mit stroboskopischer Beleuchtung des zu untersuchenden Materials in der Ultrakurzzeit-Spektroskopie etabliert [24]. Die Kombination dieser so genannten Pump-Abfrage-Technik mit der Photoelektronenspektroskopie führt zur zeitaufgelösten UPS (engl. **T**ime **R**esolved **U**PS, TRUPS) und erfordert zunächst die Bereitstellung ultrakurzer Impulse im ultravioletten Spektralbereich als Ersatz für herkömmliche cw-Quellen².

¹Der Spektralbereich 1..380 nm wird als UV-Bereich bezeichnet. Er zerfällt in die Bereiche DUV (Deep-UV, unterhalb von 300 nm), Vakuum-UV (VUV, 50..190 nm) und Extrem-UV (XUV, 1..50 nm). Der Wellenlängenbereich um die 13,5 nm wird oft als EUV-Bereich bezeichnet, da er für die EUV-Lithografie (engl. **E**xtr^em^e **U**ltra-**V**iolet **L**ithography) eine besondere Bedeutung hat.

²In Resonanz-Quellen wie beispielsweise Gasentladungslampen können Emissionslinien im UV-Wellenlängenbereich erzeugt und für die Photoelektronenspektroskopie als Anregungslichtquelle verwendet werden. Diese Lampen emittieren ihre Strahlung kontinuierlich, das heißt im cw-Betrieb (engl. **c**ontinuous **w**ave). Eine Helium-Gasentladungslampe liefert unter anderem eine starke cw-Emissionslinie bei 58,4 nm (He I). Das entspricht einer Energie von 21,2 eV, womit die Austrittsarbeiten der Metalle überwunden werden kann [31].

Als (ultrakurzer) Impuls wird ein elektromagnetisches Wellenpaket bezeichnet mit einer Amplitudenfunktion $\vec{\mathcal{A}}_0(t)$, die sich gegenüber der ebenen Trägerwelle mit der Frequenz ω_L zeitlich langsam verändert [24]. Oft wird die Amplitudenfunktion als gaußförmig angenommen, wodurch das zeitliche Verhalten des Wellenpaketes beschrieben wird durch den Realteil von $\vec{\mathcal{E}}(t) = \vec{\mathcal{A}}_0 e^{-i(\frac{t}{\tau})^2} e^{i\Phi(t)} e^{-i\omega_L t}$, wobei $\Phi(t)$ die zeitabhängige Phase des Impulses ist. Die zeitabhängige Intensität ist gegeben durch $I(t) \propto |\vec{\mathcal{E}}(t)|^2$ und als Maß für die Impulsdauer kann die rms-Impulsbreite³ verwendet werden [82]

$$\tau = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} t^2 I(t) dt}{\int_{-\infty}^{\infty} I(t) dt} . \quad (2.1)$$

Tisch-Lasersysteme für die experimentelle Forschung, die kurze (V)UV-Impulse erzeugen, sind kaum realisierbar, da für derart energiereiche Übergänge eine Besetzungsinversion sehr unwahrscheinlich ist [20]. Alternativ bieten Synchrotrons oder Freie-Elektronen-Laser kurze VUV- und Röntgenimpulse, was aber bedeuten würde, dass das eigentliche Experiment innerhalb einer dieser Großforschungseinrichtungen montiert werden müsste und die Messungen mit dem Betrieb der Anlagen terminlich abzustimmen sei.

Die inzwischen zahlreichen Verfahren der (nichtlinearen) Frequenzkonversion ultrakurzer Laserimpulse stellen hier eine interessante Möglichkeit dar, dies zu umgehen. Dazu werden die von einem mehrstufig verstärkten Titan:Saphir-Tischlasersystem erzeugten Infrarot-Impulse direkt nach ihrer Erzeugung im Labor in einen kurzwelligeren Spektralbereich ausgedehnt. Dies geschieht im Zusammenhang mit den Experimenten dieser Arbeit durch Frequenzverdreifung in Kristallen oder durch Erzeugung Harmonischer hoher Ordnung in einem Gasmedium. Beide Verfahren werden in dem Abschnitt 2.2 dieses Kapitels vorgestellt.

2.1 CPA-Lasersystem

Bei dem verwendeten Lasersystem handelt es sich um einen mehrstufig nachverstärkten Ti:Al₂O₃ (Ti:Saphir) CPA⁴-Festkörperlaser. Eine einfaches Schema ist in Abbildung 2.1 zu sehen. Die ultrakurzen Infrarot-Impulse (IR) werden von einem Nd:VO₄-gepumpten

³Quadratische Gewichtung, engl. **root mean square**, rms.

⁴CPA steht für **Chirped Pulse Amplification** und beschreibt ein Laserimpuls-Verstärkungsverfahren, bei dem die ultrakurzen Impulse zunächst zeitlich gestreckt werden, bevor sie verstärkt werden. Die zeitliche Dehnung geht mit einem 'Chirp' einher, d. h. mit der Änderung des Phasenverlaufs über der Impulsdauer [24]. Sie dient der Reduktion der Impulsspitzenintensität zur Vermeidung von sowohl Beschädigungen an optischen Komponenten wie auch nichtlinearen optischen Effekten.

Ti:Saphir-Oszillator mit einer Dauer von etwa 20 fs und einer Wiederholrate von etwa 100 MHz bereitgestellt. Sie haben eine Zentralwellenlänge von 800 nm und eine Bandbreite von 30 nm. Eine detailliertere Beschreibung des Oszillators ist in [50] zu finden.

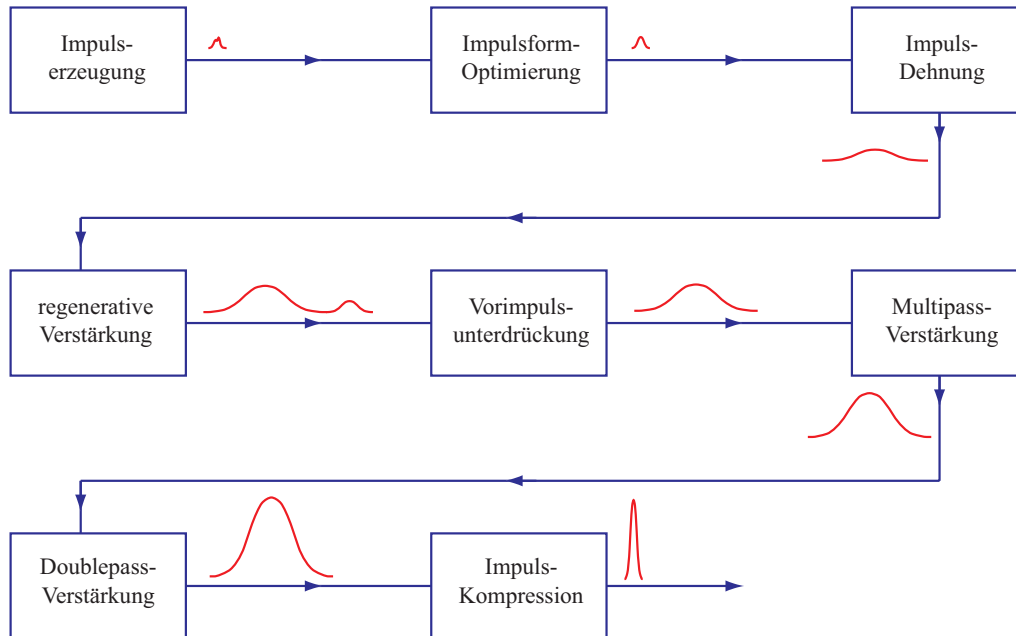


Abbildung 2.1: Schematische Übersicht der Komponenten im mehrstufigen Aufbau der CPA-Laseranlage. Die Wirkung dieser Komponenten auf die Gestalt der Laserimpulse ist schematisch - aber nicht maßstabgerecht - in rot dargestellt.

Vor ihrer Verstärkung werden die Impulse in einer dispersiven Laufzeitanordnung bestehend aus einem optischen Beugungsgitter und mehreren Spiegeln zeitlich um den Faktor 10.000 gestreckt. Nach der Impulsstreckung wird aus dem Impulszug jeder 10.000ste Impuls herausselektiert. Dazu wird ein elektrooptischer 'Schalter' verwendet, der aus einer Kombination aus Dünnschichtpolarisatoren (engl. **Thin Film Polarizer**, TFP, siehe Abb. 2.2), einer Viertelwellenplatte ($\lambda/4$ -Platte) und einer Pockelszelle (PZ 1 in Abb. 2.2) besteht. Die Beschaltung der Pockelszelle erfolgt mit einer Frequenz von 1 kHz, so dass die selektierten Impulse anschließend mit dieser Wiederholrate in einen geschlossenen regenerativen Verstärkungsresonator eingekoppelt werden. In diesem regenerativen Verstärker machen die Impulse etwa 20 Umläufe, wobei ihre Leistung insgesamt um den Faktor 10^6 verstärkt wird.

In zwei offenen Verstärkerstufen mit Vielfachdurchgang werden die bereits verstärkten Impulse um den Faktor 15 nachverstärkt (Multipass- und Doublepass-Verstärker, vgl. Abb. 2.2). Alle Verstärkerstufen werden mit gütegeschalteten und frequenzverdoppelten Nd:YLF Lasern der Firma EXCELL QUANTRONICS gepumpt. Die hohe Leistung der Pumplaser würde den letzten Verstärkernkristall auf eine Temperatur von einigen 100 °C aufheizen. Zur Vermeidung thermischer Linsen oder anderer Störungen im Strahlengang

wird dieser Kristall in einem evakuierten Rezipienten von einem Kryostaten auf etwa $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Alle anderen Ti:Saphir-Kristalle der Verstärkerstufen sind mit einer Kühlung durch Kältekompressoren oder wassergekühlte Peltierelemente ausgestattet.

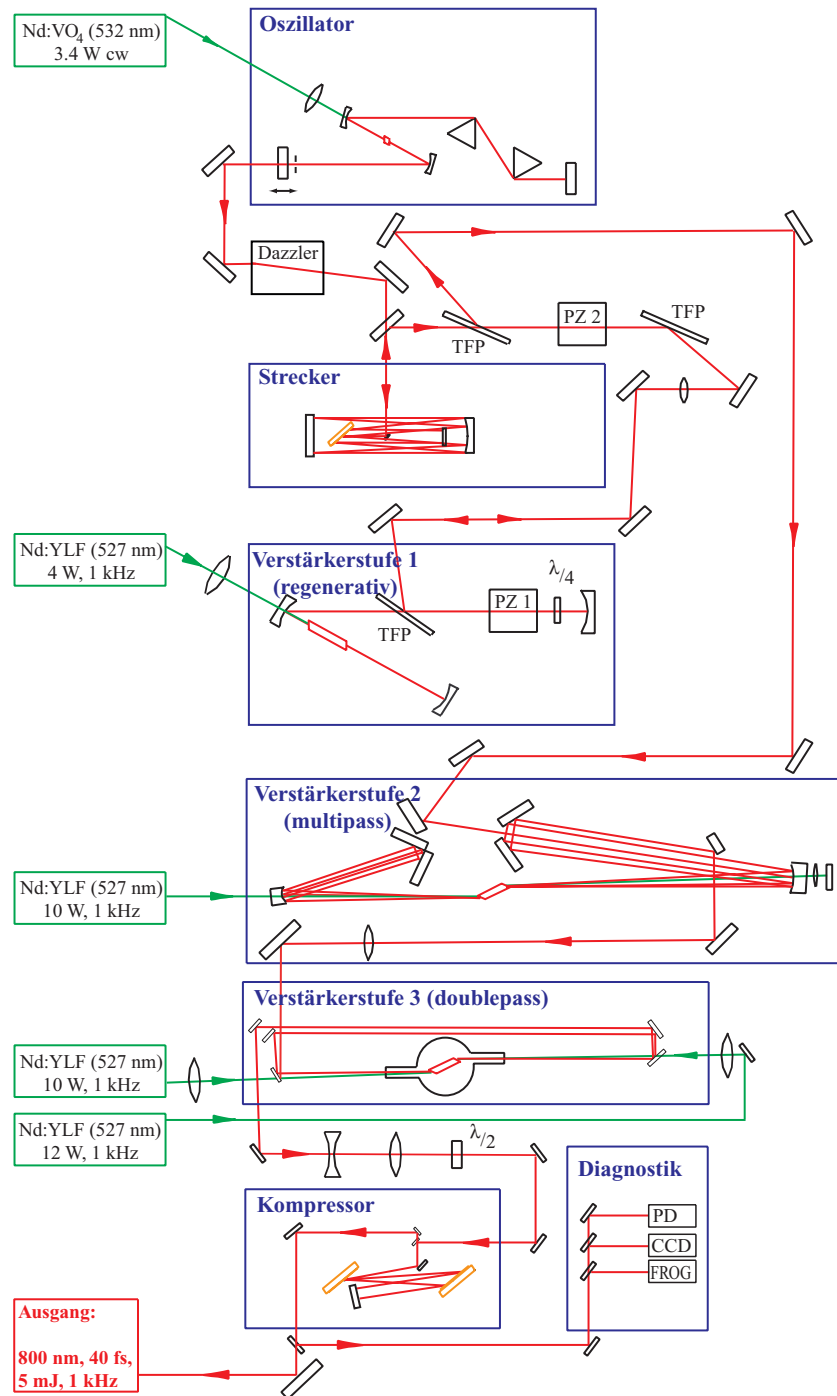


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des optischen Aufbaus der gesamten Laseranlage.

Die Laserimpulse werden nach ihrer mehrstufigen Verstärkung mit einem Impulskompressor bestehend aus optischen Gittern wieder zeitlich rekomprimiert. Sie haben danach eine Dauer von 40 fs und bei einer Zentralwellenlänge von 800 nm eine Bandbreite von 30 nm. Die maximale Ausgangsimpulsenergie liegt bei 5 mJ und kann mit Halbwellenplatten im Strahlengang je nach experimentellem Bedarf reduziert werden.

Darüber hinaus verfügt das System über einen Dazzler⁵ zur Korrektur des Phasenverlaufes über dem Impuls. Mit einer zweiten Pockelszelle (PZ 2, Abb. 2.2) können des weiteren Vorimpulse, die aufgrund der Schaltzeiten der ersten Pockelszelle beim Ein- und Auskoppeln der Impulse im regenerativen Verstärker entstehen, unterdrückt werden.

Die Überwachung der Betriebsdaten der Laseranlage und der Impulseigenschaften übernimmt ein aufwändiges Diagnostik-Modul. Die Impulsdauer wird mit einem FROG⁶-Messsystem ermittelt. Für die Beobachtung des Strahlprofils stehen mehrere Digitalkameras (CCD, Abb. 2.2) zur Verfügung und die Bestimmung der Impulsenergie geschieht mit einer kalibrierten Photodiode (PD, Abb. 2.2), deren Signal von einem gegatterten Analog-Digitalwandler (engl. Analog to Digital Converter, ADC) in Verbindung mit einer LABVIEW-Software ausgelesen wird. Die Position und die Höhe der Vorimpulse können mit einer Vakuum-Photodiode überwacht werden.

Ein detailliertes Schema der Anlage ist in Abbildung 2.2 zu sehen. Lediglich in der Darstellung des Diagnostik-Moduls wurde auf einige Details verzichtet. Neben den genannten Informationen werden in der Anlage ständig die Energie sämtlicher Pumplaser sowie das Spektrum und eine interferometrische Autokorrelation der IR-Laserimpulse aufgezeichnet. Es existiert ferner in der Anlage ein Strahlteiler, der den Laserstrahl in zwei Strahlfraktionen (engl. Beamlines) aufspaltet. Jede dieser Beamlines verfügt über einen eigenen Kompressor, so dass die Anlage simultan zwei unabhängige Experimente mit Laserimpulsen versorgen kann. Abbildung 2.2 beschränkt sich auf eine der beiden Beamlines.

Die Anlage mit allen Pumplasern ist auf einem gedämpften optischen Tischsystem der Firma NEWPORT montiert und befindet sich in einer Reinraum-Zeltkonstruktion, unter der eine laminare Luftströmung den Eintritt von Staubpartikeln in das Innere des Zeltes vermeidet. Zusätzlich ist die Anlage mit Kunststoffhauben zum Schutz vor mechanischen Störungen verkapselt. Das Labor, in dem die Anlage betrieben wird, genügt einfachen Anforderungen eines Reinraumes und ist mit einer Stabilität von $\pm 1^\circ \text{C}$ klimatisiert.

⁵Dabei handelt es sich um ein kristalloptisches Bauelement, in dem bei Bedarf der Phasenverlauf der Impulse akustooptisch moduliert werden kann. Verwendet wird das System der Firma FASTLIGHT.

⁶Frequenzaufgelöstes Optisches Gattern (engl. Frequency Resolved Optical Gating), siehe [66].

2.2 Frequenzvervielfachung

Zur Überwindung der Austrittsarbeit eines Metallelektrons bedarf es der Absorption von Photonen, deren Energie mindestens im Bereich einiger eV liegt. Das im letzten Abschnitt vorgestellte Lasersystem erzeugt 800 nm-Impulse, deren Energie 1,55 eV entspricht. Es bedarf daher einer Frequenzumwandlung dieser (fundamentalen) Laserimpulse, um die Metallelektronen mit höheren Energien zur Emission anregen zu können. Es gibt inzwischen eine ganze Reihe gängiger Verfahren, mit denen Laserimpulse frequenzkonvertiert werden können. Im Zusammenhang dieser Arbeit wurden zwei Verfahren verwendet, die beide den Vorteil haben, dass die ultrakurze Impulsdauer der fundamentalen Laserimpulse nur unwesentlich verändert wird: Zum einen wurden die Laserimpulse in optisch nichtlinearen Kristallen bis zur dritten Ordnung frequenzvervielfacht. Dieses Verfahren wird in folgendem Abschnitt kurz vorgestellt.

Eine experimentell aufwändigere Methode zur Frequenzkonversion bietet zum anderen die Erzeugung Harmonischer hoher Ordnung in einem Edelgas (engl. **High Order Harmonic Generation**, HOHG). Die Effizienz dieser Methode ist zwar nicht so hoch wie bei der Verwendung der nichtlinearen Kristalle, dafür kann hier Laserstrahlung mit deutlich höherer Photonenenergie erzeugt werden. Über dieses Verfahren wird in dem letzten Abschnitt dieses Kapitels berichtet.

2.2.1 Frequenzverdreifachung

Zur Erzeugung der dritten Harmonischen kann man sich dem optisch nichtlinearen Instrument der Summenfrequenzmischung in nicht-zentrumssymmetrischen Kristallen bedienen. Verwendet wird unter anderem β -Barium-Borat (β -BaB₂O₄, BBO). Dabei werden in dem doppelbrechenden Kristall zum Beispiel Impulse der fundamentalen Frequenz mit bereits frequenzverdoppelten Impulsen zu solchen mit der dreifachen Frequenz addiert. Die experimentelle Umsetzung geschieht gemäß Abbildung 2.3 in zwei Schritten: Zunächst müssen die Impulse des Lasers in einem Kristall frequenzverdoppelt werden und anschließend unmittelbar dahinter mit den fundamentalen Impulsen in einem weiteren Kristall gemischt werden.

Die Erzeugung der zweiten Harmonischen erfolgt im ersten dieser beiden Schritte in einem doppelbrechenden BBO-Kristall mit einer Dicke 0,1 mm. Durch die (nichtlineare) Antwort dieses Mediums auf die einfallende fundamentale Welle wird bei gegebener Phasenanpassung eine Sekundärwelle mit der doppelten Frequenz erzeugt. Dabei wird aufgrund der geringen Kristalldicke eine Konversion von etwa 25% erreicht.

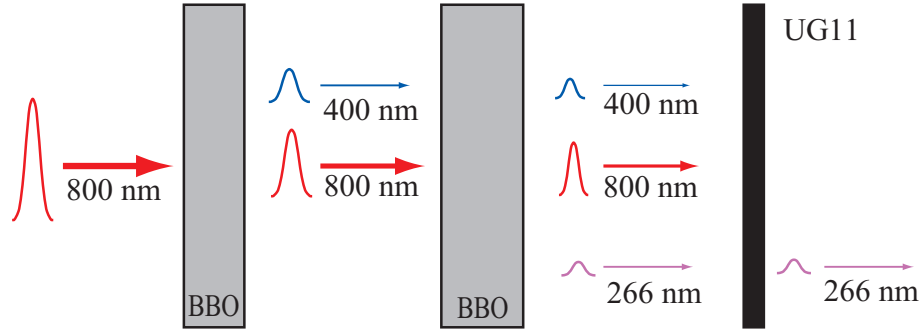


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Frequenzverdreifung durch Summenfrequenzmischung in zwei BBO-Kristallen. Rechts im Bild ist exemplarisch ein optisches Glasfilter dargestellt, mit dem der fundamentale und der frequenzverdoppelte Anteil blockiert werden. Die Wellen mit den unterschiedlichen Frequenzen verlaufen alle kollinear.

Bei der Frequenzverdopplung wird der Impuls in der Näherung kleiner Konversion gemäß Gleichung 2.2 zeitlich verkürzt,

$$\tau_{\lambda_2} = \tau_{\lambda_1} \sqrt{\frac{\lambda_2}{\lambda_1}}, \quad (2.2)$$

$$\Rightarrow \tau_{400} = \frac{1}{\sqrt{2}} \tau_{800} \approx 28 \text{ fs}. \quad (2.3)$$

Die zeitliche Impulsdehnung $\Delta\tau_{800}$ für einen fundamentalen Impuls mit der Bandbreite $\Delta\omega$ wird durch Gleichung 2.4 beschrieben,

$$\Delta\tau = \sqrt{\tau_0^2 + (\phi'' \Delta\omega)^2} - \tau_0. \quad (2.4)$$

Hier ist $\phi'' = \frac{d^2\phi}{d\omega^2} = \frac{L\lambda^3}{2\pi c^2} \frac{d^2n}{d\lambda^2}$ die Gruppengeschwindigkeitsdispersion (Group Velocity Dispersion, GVD) eines Impulses mit der Frequenz ω und der Wellenlänge λ beim Durchlaufen eines transparenten Mediums der Länge L und dem Brechungsindex n . Für den BBO-Kristall der Dicke $L = 0,1 \text{ mm}$ zur Frequenzverdopplung erhält man eine Dehnung des fundamentalen Impulses mit der ursprünglichen Impulsdauer $\tau_0 = 40 \text{ fs}$ um etwa $\Delta\tau_{800} \approx 1 \text{ fs}$ auf $\tau_{800} \approx 41 \text{ fs}$. Es ergibt sich somit nach dem BBO-Kristall zur Frequenzverdopplung für die Impulse $\tau_{800} \approx 41 \text{ fs}$ und $\tau_{400} \approx 28 \text{ fs}$.

Die hier gemachte Abschätzung der Impulsdauern τ_{800} und τ_{400} wurde durch eine Kreuzkorrelation in dem Referenzarm des optischen Aufbaus (vgl. dazu Kapitel 3.1) experimentell überprüft. Dazu wurden am (Referenz-)Ort der zu untersuchenden Metallprobe fundamentale und frequenzverdoppelte Impulse in einem BBO-Kristall zur Erzeugung der dritten Harmonischen überlagert. Die dabei erzeugte UV-Strahlung wurde mit einem Prisma frequenzselektiert und mit einem Photomultiplier⁷ detektiert.

⁷Verwendet wurde HAMAMATSU Typ 1P28 mit neun Dynoden auf einem D-Sockel mit integriertem 10-

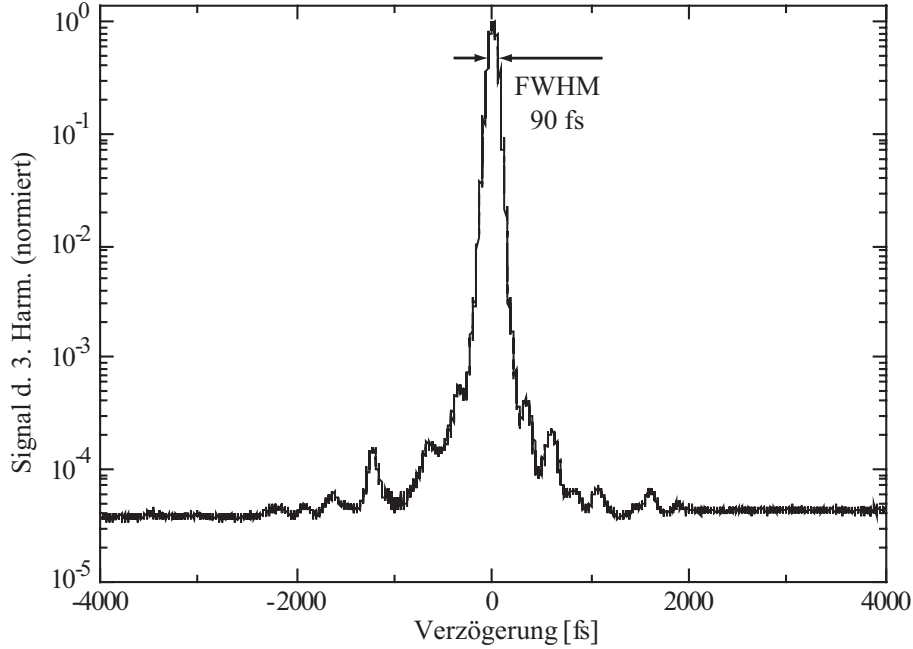


Abbildung 2.4: Kreuzkorrelation des fundamentalen Impulses mit dem frequenzverdoppelten Impuls in einem 0,3 mm-dicken BBO-Kristall. Dort wurde durch Summenfrequenzmischung die dritte Harmonische erzeugt, deren (normierte) Intensität logarithmisch gegen die Impulsverzögerung aufgetragen ist. Die Ursache der Nebenmaxima sind Reflexionen der beteiligten Impulse an den vorderen und hinteren BBO-Kristallstirnseiten. Die gemessene Korrelationsbreite beträgt 90 fs.

Abbildung 2.4 zeigt in einer logarithmischen Darstellung die gemessene Kreuzkorrelation mit einer Breite (FWHM) von 90 fs. Zwischen der Korrelationsbreite und den daraus abzuleitenden Impulsdauern besteht ein linearer Zusammenhang: $\tau_{Korr} = K_p \tau_{Impulse}$, wobei der Korrekturfaktor K_p von der Form der Einhüllenden der beteiligten Laserimpulse abhängt. Es gilt $K_p^{(Gauss)} \cong 1,2 < K_p < 1,8 \cong K_p^{(Sech)}$ [24]. Insofern kann hier davon ausgegangen werden, dass die Impulsdauer τ_{400} durch die oben beschriebene Abschätzung um den Betrag einiger weniger fs geringfügig unterschätzt wurde.

Bei der Summenfrequenzmischung werden der frequenzverdoppelte Impuls mit dem nicht frequenzkonvertierten fundamentalen Rest der Impulse in einem weiteren BBO-Kristall der Dicke $L = 0,3$ mm gemischt. Da die frequenzverdoppelte Welle eine andere Gruppengeschwindigkeit in dem Kristallmedium der Propagationslänge L hat als die fundamentale Welle, laufen die beiden Wellen in dem Medium auseinander. Das führt zu einer zusätzlichen Verlängerung der Impulsdauer des frequenzverdreifachten

fachen Signalverstärker. Die Ladungsverstärkung des Photomultipliers beträgt $2,5 \cdot 10^6$.

Impulses. Dieser Laufzeitunterschied ist gemäß [24] gegeben durch

$$\Delta\tau_{266} = L \cdot \frac{v_{Gr}^{(800)} - v_{Gr}^{(400)}}{v_{Gr}^{(800)} \cdot v_{Gr}^{(400)}} \quad (2.5)$$

wobei $v_{Gr}^{(400,800)} = \frac{d\omega}{dk}$ die Gruppengeschwindigkeiten der beteiligten Impulse mit Wellenzahl k sind. Sie sind gegeben durch

$$v_{Gr} = v_{Ph} \left(1 + \frac{\lambda}{n(\lambda)} \frac{d}{d\lambda} n(\lambda) \right). \quad (2.6)$$

Die Abhängigkeit des Brechungsindex n von der Wellenlänge λ wird durch die Sellmeier-Gleichung (Gl. 2.7) beschrieben [11],

$$n^2(\lambda) - 1 = \sum_{m=1}^3 \frac{\mathcal{B}_m \lambda^2}{\lambda^2 - \mathcal{C}_m}. \quad (2.7)$$

Die Sellmeier-Koeffizienten \mathcal{B}_m und \mathcal{C}_m mit $m \in \{1, 2, 3\}$ für BBO können unter anderem bei [37] gefunden werden.

Die Impulsdehnung infolge des Laufzeitunterschiedes dominiert die gesamte zeitliche Impulsverbreiterung. Sie beträgt bei einem BBO-Kristall der Dicke 0,3 mm etwa $\Delta\tau_{266} \cong 50$ fs. Für die Impulsdauer der frequenzverdreifachten Impulse erhält man somit

$$\tau_{266} = \Delta\tau_{266} + \sqrt{\tau_{400}^2 + \tau_{800}^2} \cong 100 \text{ fs}. \quad (2.8)$$

Zusammenfassend kann demnach davon ausgegangen werden, dass die fundamentalen Impulse mit einer Impulsdauer von 40 fs bei dem Prozess der Frequenzverdreifachung etwa auf eine Dauer von 100 fs gedehnt werden. Die Konversion der Frequenzverdreifachung beträgt etwa 4%.

Filterung

Da aufgrund der dünnen Kristallabmessungen sowohl bei der Frequenzverdopplung als auch bei der -verdreifachung nicht die gesamte Energie der fundamentalen Welle konvertiert werden kann, ist hinter den Kristallen die fundamentale Welle mit den frequenzvervielfachten kollinear überlagert. Da aber - je nach experimentellen Anforderungen - auf der Probe nur eine der drei beteiligten Wellenlängen eintreffen soll, müssen die störenden Frequenzanteile des konvertierten Laserstrahls herausgefiltert werden. Dazu wurden Glasfilter der Firma SCHOTT in den Strahlengang eingesetzt. In dem Aufbau wurden die Filter UG11, BG39 und RG715 verwendet, deren Transmissionskurven in Abbildung 2.5 dargestellt sind. In den abgebildeten Schemata der optischen Aufbauten sind die Filter entsprechend gekennzeichnet (vgl. z. B. Abb. 3.1 auf S. 36).

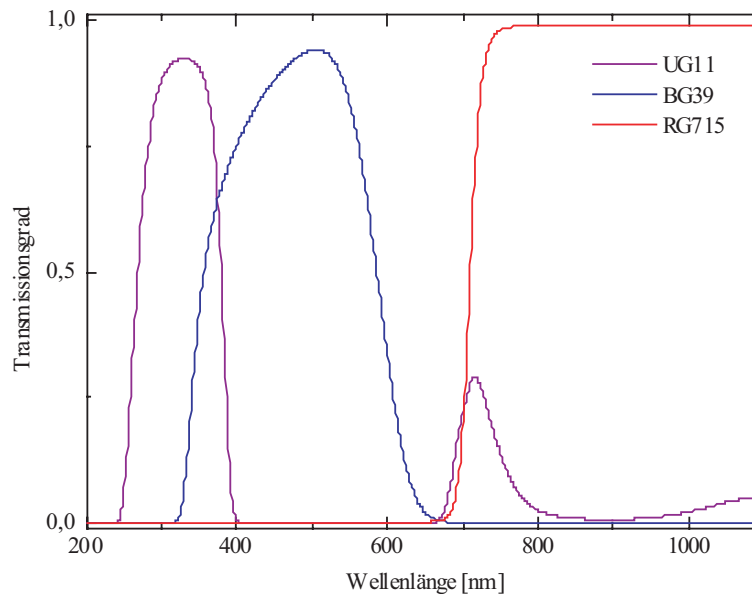


Abbildung 2.5: Transmissionskurven der verwendeten Glasfilter: UG11 (violett), BG39 (blau) und RG715 (rot). Die Stärke der Filtergläser beträgt jeweils 1 mm. Quelle: [86].

2.2.2 Erzeugung Harmonischer hoher Ordnung

Zur Erzeugung Harmonischer hoher Ordnung in einem Edelgasmedium wird der fundamentale Laserimpuls mit einer Sammellinse in das Gasmedium gebündelt. Aufgrund der hohen elektrischen Feldstärke im Fokus dieses Strahles werden die Coulomb-Potenziale der Gasatomkerne so stark deformiert, dass die Elektronen der Gasatome das Potenzial verlassen und mit dem äußeren Laserfeld wechselwirken. Dabei werden sie zunächst von dem Mutterkern wegbeschleunigt und nach einem halben optischen Zyklus des Laserfeldes werden die Elektronen wieder zum Kern zurückbeschleunigt. Es kann dabei zur Rekombination mit dem Kern kommen, wobei die (kinetische) Energie des angeregten und beschleunigten Elektrons in Form energiereicher Strahlung abgegeben wird [36, 68].

Aufgrund der Symmetrie des Gasmediums werden bei diesem optisch nichtlinearen Verfahren ungeradzahlige Vielfache der fundamentalen Frequenz erzeugt, die man als Harmonische hoher Ordnung bezeichnet. Die Effizienz mit der die Energie der anregenden Impulse in die frequenzvervielfachten konvertiert wird, ist von einer Vielzahl äußerer Parameter abhängig. Es sind dies unter anderem die Wechselwirkungslänge des Laserimpulses mit dem Gasmedium und der Druck des Gases. Die Details dieses Verfahrens und der Einfluss dieser Parameter wurden bereits in [50] untersucht und sollen daher hier nicht besprochen werden. Entscheidend für die Konversionseffizienz ist die Anpassung der Phase der fundamentalen Welle an die der erzeugten harmonischen Wellen. Zur Verbesserung dieser Phasenanpassung wurde der fokussierte fundamentale

Laserimpuls in einen gasgefüllten Hohlwellenleiter (Hohlfaser) eingekoppelt. Zur Vermeidung eines räumlichen Druckgradienten innerhalb dieses Wellenleiters wurde neben einer einteiligen Geometrie auch eine aufwändigere dreiteilige Anordnung entworfen, bei der drei Wellenleiterelemente linear angeordnet sind, so dass in dem mittleren Element ein räumlich konstanter Druck anzutreffen ist [62]. Da aber der Justageaufwand bei einer dreiteiligen Wellenleitergeometrie im Vergleich zum Effizienzgewinn recht hoch ist, wurde in dieser Arbeit lediglich mit einem einteiligen Hohlwellenleiter gearbeitet.

Die Erzeugung der 25sten Harmonischen (32 nm) in dem Edelgas Argon konnte beispielsweise bei einem Druck von 30 mbar mit einer Konversion von etwa 10^{-6} nachgewiesen werden. Das bedeutet, dass 10^6 Photonen der fundamentalen Impulse erforderlich sind, um ein Photon im UV-Wellenlängenbereich zu erzeugen. Die Energie der UV-Impulse liegt im Bereich einiger nJ. Die höchste Ordnung, die mit der einteiligen, mit Neon gefüllten Hohlwellenleitergeometrie nachgewiesen wurden, war die 51ste Harmonische [50]. Mit der dreiteiligen Wellenleiteranordnung konnte in dem Edelgas Helium die 65ste Ordnung beobachtet werden [62].

Die in dem Wellenleiter erzeugten Harmonischen hoher Ordnung werden von einem optisch abbildenden VUV-Gitter⁸ unter streifendem Einfall frequenzselektiert und können in einem Referenzarm des Spektrometers auf einem Phosphorschirm⁹ (P43) in Verbindung mit einer Digitalkamera detektiert werden (siehe dazu auch Abb. 3.2 auf Seite 37). Ein Verfahren zur absoluten Impulsenergiebestimmung wurde in [50] vorgestellt.

Die Winkeldispersion des Gitters führt zu einer zeitlichen Dehnung $\Delta\tau_G$ der UV-Impulse. Eine Abschätzung für $\Delta\tau_G$ folgt aus der optischen Wegdifferenz ΔL zweier vom Gitter gebeugter Wellenfronten, die das Gitter verlassen. Es gilt gemäß [11]

$$\Delta\tau = \frac{\Delta L}{c}, \quad (2.9)$$

wobei c die Vakuumlichtgeschwindigkeit ist. Für die erste Beugungsordnung ist bei einem Gitter mit G beleuchteten Furchen die Wegdifferenz durch $\Delta L = G\lambda$ gegeben, woraus folgt:

$$\Delta\tau_G = \frac{\lambda}{c} G. \quad (2.10)$$

⁸Verwendet wurde ein torisches Gitter der Firma YOBIN YVON. Es hat $550 \frac{\text{Linien}}{\text{mm}}$ und deckt einen Spektralbereich von 15..150 nm ab. Die Krümmungsradien des palladiumbeschichteten Glassubstrates mit den Abmessungen $31 \times 31 \times 15 \text{ mm}^3$ sind $r_{\text{vertikal}} = 103 \text{ mm}$ und $r_{\text{horizontal}} = 1.000 \text{ mm}$, woraus sich eine Brennweite von $f = +320 \text{ mm}$ ergibt.

⁹Verwendet wurde der Phosphor P43 des Herstellers SYLVANIA. Es handelt sich dabei um eine Terbium-Verbindung, $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Tb}$

Die Anzahl der effektiv beleuchteten Furchen kann wie folgt abgeschätzt werden: Nimmt man an, dass der Strahldurchmesser d (FWHM) in der Gitterebene der gleiche ist, wie vor seinem Eintritt in das Hohlfasermodule, so beträgt bei einem streifenden Gittereinfallswinkel von etwa 70° der Durchmesser der beleuchteten Fläche etwa $d_G = \frac{d}{\cos 70^\circ} \cong 3,8 \text{ mm}$, wodurch bei einer Gitterkonstante von $550 \frac{\text{Linien}}{\text{mm}}$ etwa 2.000 Furchen beleuchtet werden. Ein Impuls mit einer Dauer von 40 fs würde so auf etwa 200 fs gedehnt werden, was erhebliche Auswirkungen auf die Zeitauflösung eines Experimentes hat, das mit der in Kapitel 1.3 beschriebenen Pump-Abfrage-Methode durchgeführt wird.

Leistung der verschiedenen Strahlquellen

Tabelle 2.1 liefert einen zusammenfassenden Überblick der am Ort der Probe maximalen Energien E_{max} , minimalen Impulsdauern τ_{min} , Strahlprofile d (FWHM) und daraus resultierenden mittleren Intensitäten I der bislang aufgeführten Strahlquellen mit 1 kHz Wiederholrate in Abhängigkeit ihrer Wellenlängen λ . Die Energien und Strahlprofile wur-

λ	[nm]	800	400	266	200	47
E_{max}	[mJ]	2,5	0,5	0,2	$(\geq 1,0 \cdot 10^{-6})$	$(\geq 1,0 \cdot 10^{-6})$
τ_{min}	[fs]	40	30	100	(≤ 40)	(≤ 40)
d	[mm]	1,3	1,0	1,0	$(\leq 2,0)$	$(\leq 2,0)$
I	$\frac{\text{GW}}{\text{cm}^2}$	4,7	2,1	0,3	-	-
$F_a^{(Au)}$	$\frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$	0,05..0,10	0,10..0,50	0,01..0,03	-	-

Tabelle 2.1: Übersicht der qualitativen Eigenschaften der verschiedenen Strahlquellen

den dabei jeweils gemessen. Ebenso die Impulsdauer, sofern das möglich war. Andernfalls wurde sie abgeschätzt. Lediglich abgeschätzte Werte sind in Klammern angegeben. Die letzte Zeile der Tabelle nennt die auf einer Goldprobe jeweils maximale absorbierte Fluenz der unter einem Winkel von 45° eintreffenden, s-polarisierten Impulse $F_a^{(Au)}$, wie sie in Kapitel 6 und 7 dieser Arbeit Erwähnung finden werden.

Kapitel 3

UPS-Apparatur und optischer Aufbau

Der gesamte experimentelle Aufbau für die Photoelektronenspektroskopie besteht aus einem optischen Anteil und einer Ultrahochvakuum-Anlage (UHV-Anlage). Mit dem optischen Aufbau werden die Laserimpulse aus der in Kapitel 2.1 vorgestellten Laseranlage an die experimentellen Bedürfnisse angepasst. Er ist auf einem optischen Tisch unmittelbar vor der Vakuumapparatur montiert und wird im folgenden Abschnitt dieses Kapitels detailliert erläutert.

Die UHV-Anlage, die in Abbildung 3.4 auf Seite 42 vollständig dargestellt wird, hat im Wesentlichen zwei Funktionen: Sie dient zum einen der Präparation und Konservierung einer sauberen Metall-Oberfläche und sie ist zum anderen für die Detektion und Spektroskopie der Photoelektronen erforderlich. Sie wird in Abschnitt 3.2 vorgestellt. Zur Messung der Flugzeiten photoemittierter Elektronen bedarf es einer speziellen elektronischen Peripherie, der der letzte Abschnitt dieses Kapitels gewidmet ist.

3.1 Optischer Pump-Abfrage-Aufbau

Die Laserimpulse, die in Kapitel 2.1 vorgestellte Laseranlage verlassen, haben eine Wellenlänge von 800 nm, eine Impulsdauer von 40 fs und eine Impulsenergie von bis zu 5 mJ. Ihre Bandbreite beträgt etwa 30 nm und die Breite des Strahlprofils beträgt 7 mm (FWHM). Sie werden über dielektrisch beschichtete Multilagen-Spiegel¹ zu der Vakuumanlage des Photoelektronenspektrometers geleitet.

Die weitere Nutzung dieser Laserimpulse ist abhängig von den Anforderungen der durchgeführten und in Kapitel 6 beziehungsweise 7 beschriebenen Experimente. Sie geschieht daher in einem jeweils entsprechend modifizierten optischen Aufbau unmittelbar vor dem Eintritt der Impulse in die Vakuumanlage des Photoelektronenspektrometers.

¹Die Spiegel haben ein Durchmesser von 25,4 mm (1") und eine Reflektivität von etwa 99,9% für eine Zentralwellenlänge von 800 nm (HR800, vgl. Abb. 3.1). Ihre Stapelkonfiguration besteht aus mehreren $\lambda/4$ -Schichten aus TiO_2 und SiO_2 und ihre BK7-Glassubstrate werden vor der Beschichtung auf eine Oberflächen-Formgenauigkeit von $\lambda/10$ poliert.

Strahlaufteilung in Pump- und Abfragestrahl

In diesem Aufbau werden die Impulse zunächst von einem Strahlteiler (B, vgl. Abb. 3.1) im Verhältnis 4 : 1 in zwei Fraktionen aufgespalten. Die Impulse der stärkeren Fraktion

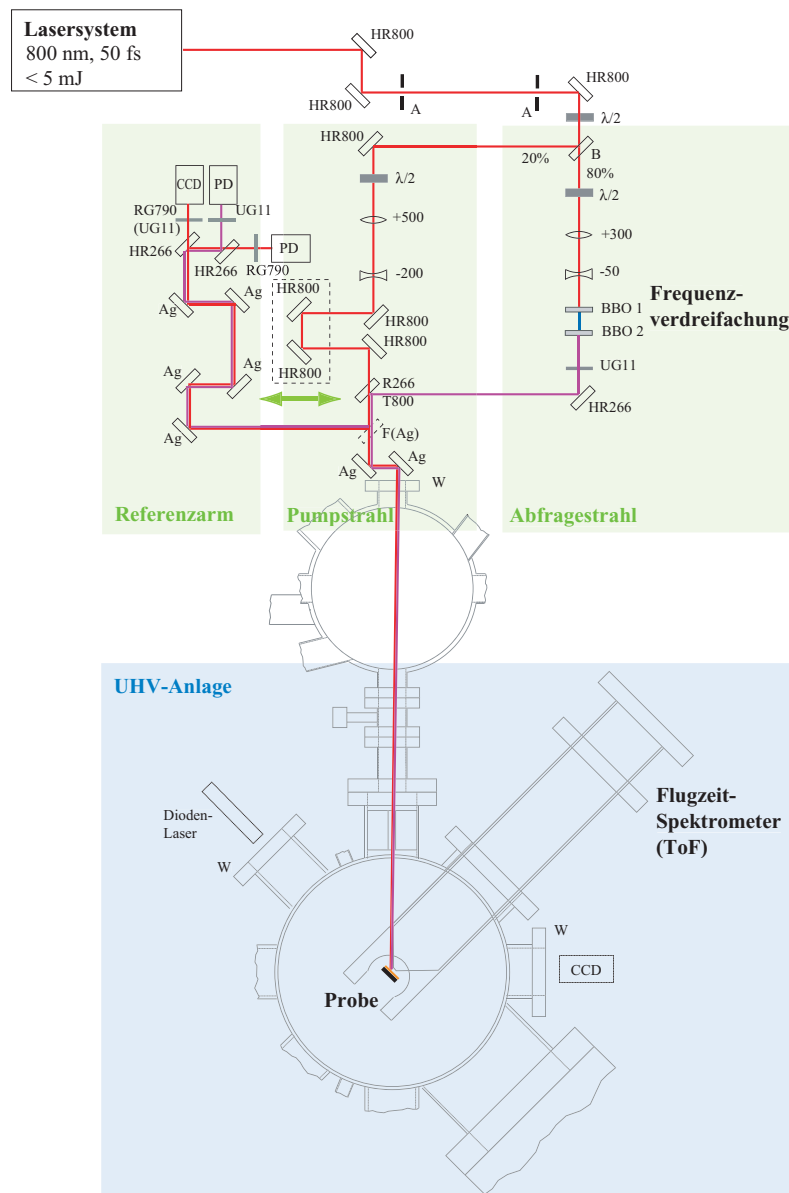


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung eines optischen Aufbaus. Der Laserstrahl wird von einem Strahlteiler (B) in zwei Fraktionen aufgeteilt: In den Pumpstrahl und in den Abfragestrahl. Je nach Wellenlänge werden Spiegel mit unterschiedlicher, **hochreflektierender** (HR) Beschichtung verwendet (HR800, HR266, Ag, etc.). Mit einem Klappspiegel (F) vor der UHV-Anlage können beide Strahlen zur Überwachung der Strahlqualität in einen Referenzarm geleitet werden. Der Teil des UHV-System, in dem die Photoemissionsspektroskopie stattfindet, ist blau unterlegt. Er wird vollständig in Abbildung 3.4 auf Seite 42 zu sehen sein.

werden - sofern erforderlich - frequenzkonvertiert und dienen später als Abfragestrahl. Für die Frequenzkonversion stehen zwei apparativ unterschiedliche Verfahren zur Verfügung: Zum einen können in einem Edelgasmedium Harmonische hoher Ordnung erzeugt werden (HOHG) und zum anderen kann die Frequenz der Laserimpulse in doppelbrechenden Kristallen konvertiert werden (BBO 1 und BBO 2, vgl. Abb. 3.1). Die Methode mit den Kristallen führt zu einer hohen Konversion bei niedrigen Ordnungen und wurde im letzten Kapitel, Abschnitt 2.2.1, bereits beschrieben.

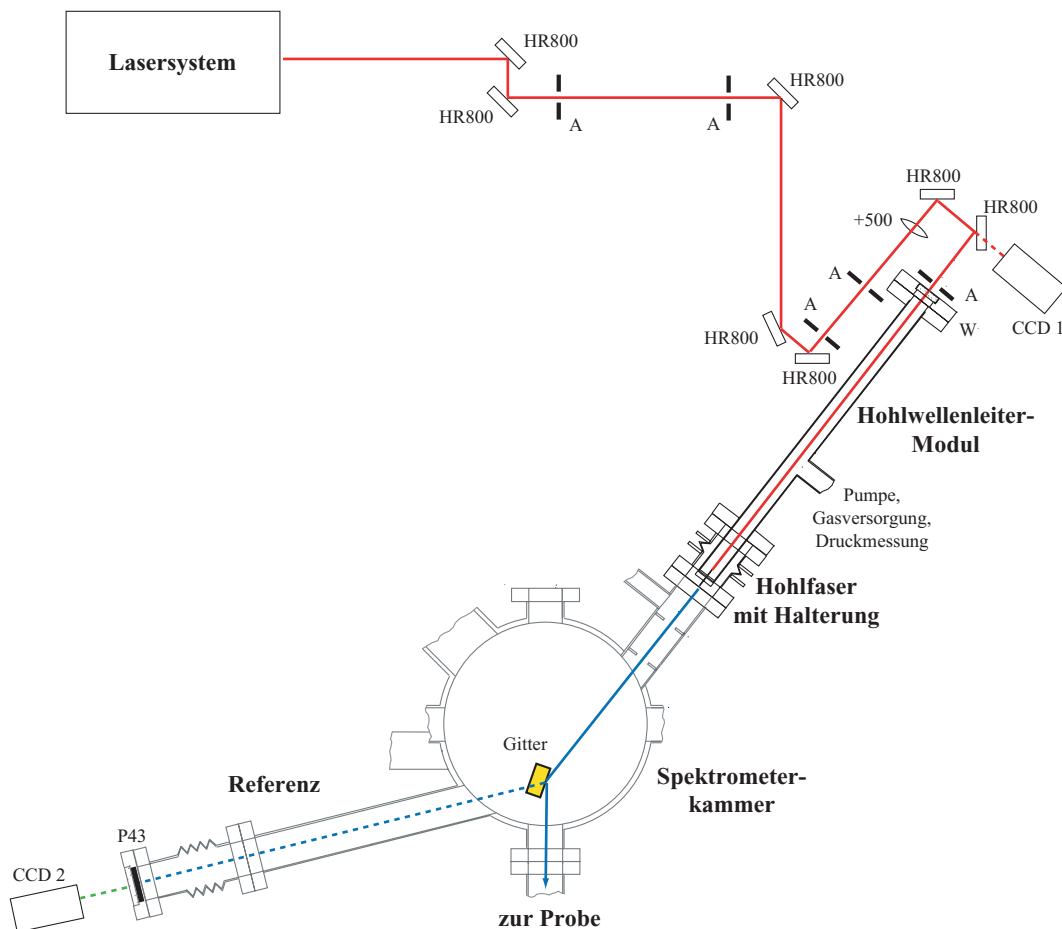


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des optischen Aufbaus für die Erzeugung Harmonischer hoher Ordnung. Der fundamentale Laserstrahl (rot) aus dem Lasersystem wird in eine edelgasgefüllte Hohlleiter fokussiert, dort zu höheren Energien konvertiert und in einer evakuierten Spektrometrikammer frequenzselektiert. Die Harmonischen hoher Ordnung werden von der Faser auf die Probe mit einem torischen VUV-Gitter abgebildet (blau). Zur Konversionsüberwachung steht ein Phosphordetektor (P43) in einem Referenzkanal zur Verfügung, der auf eine Digitalkamera (CCD 2) abgebildet wird (grün, gestrichelt). Mit der Kamera CCD 1 kann die Strahlposition des (fundamentalen) Laserstrahls beim Einkoppeln in die Faser überwacht werden.

Der Strahlquerschnitt der Impulse der schwächeren Fraktion wird zunächst mit einem Teleskop ($f = +300\text{ mm}$ und $f = -50\text{ mm}$, vgl. Abb. 3.1) um den Faktor $1 : 2,5$ verkleinert und dann über eine Verzögerungsstrecke gemäß Abbildung 3.1 zur Probe im Vakuum geleitet. Dieser Strahl dient im folgenden als Pumpstrahl. Die Verzögerungsstrecke gleicht optische Wegdifferenzen der beiden Strahlfraktionen aus und macht es möglich, dass die Impulse beider Fraktionen die zu untersuchende Metallprobe im Vakuum zum gleichen Zeitpunkt erreichen.

Frequenzvervielfacher Abfragestrahl (HOHG-Methode)

Bei der Erzeugung Harmonischer hoher Ordnung wird der stärkere Strahl mit einer antireflexbeschichteten Sammellinse der Brennweite $f = +500\text{ mm}$ in eine einteilige, etwa 2 cm lange, hohle Quarzglasfaser fokussiert. Dieser Hohlwellenleiter befindet sich in einer Argon-Atmosphäre² mit einem Druck von etwa $10..100\text{ mbar}$. Dort werden die Edelgasatome zur Emission zahlreicher ungeradzahlgiger Vielfacher der fundamentalen Frequenz angeregt. Die frequenzkonvertierte Strahlung, die die Hohlfaser divergent verlässt, wird von einem toroidal gewölbten optischen Gitter auf die Probe abgebildet. Die Spezifikation des Gitters ist in der Fußnote auf Seite 33 zu finden. Durch Veränderung des Winkels, unter dem die Strahlung auf das Gitter trifft, ist eine Wellenlängenselektion möglich, so dass die Probe immer nur eine bestimmte Ordnung der Harmonischen erreicht. Impulse mit Wellenlängen unterhalb von etwa 160 nm werden bereits in Luft stark absorbiert. Aus diesem Grund müssen Harmonische Hoher Ordnung in einer evakuierten Umgebung geführt werden, wie dies in Abbildung 3.2 zu sehen ist.

Frequenzverdreifacher Abfragestrahl

Die zur Frequenzverdopplung beziehungsweise -verdreifachung benötigten doppelbrechenden Kristalle werden in den Strahlengang der stärkeren Fraktion gemäß Abbildung 3.1 eingebracht, nachdem der Strahldurchmessers mit einem Teleskop angepasst wurde. Verwendet wurden jeweils BBO-Kristalle (BBO 1 und BBO 2, Abb. 3.1). Ein Umrüsten des optischen Aufbaus von frequenzverdoppelten Impulsen zu frequenzverdreifachten Impulsen kann also durch Einbringen des zweiten BBO-Kristalls erfolgen. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, dass sich durch diesen Eingriff die optische Weglänge der Impulse der stärkeren Strahlfraktion relativ zu der der schwächeren Strahlfraktion geringfügig ändert. Dieser Sachverhalt verlangt dann Berücksichtigung, wenn zeitgleiches Eintreffen der Impulse am Ort der Probe erforderlich wird. Die Frequenzverdopplung im ersten BBO-Kristall erfolgte mit einer Konversion von 25% , die Verdreifachung mit etwa 4% . Die frequenzverdoppelten oder -verdreifachten Impulse benötigen Spiegel mit einer anderen Beschichtung als die fundamentalen Impulse. Sie sind daher in der schematischen Darstellung in Abbildung 3.1 entsprechend gekennzeichnet (z. B. HR266).

²In Argon wurde die höchste Konversion beobachtet [50].

Referenzarm

Da sich auf dem etwa 10 m langen Weg von der Laseranlage bis zur Probe die im Diagnosmodul des Lasersystems überwachten Eigenschaften des Impulses aufgrund der zahlreichen beteiligten optischen Komponenten ändern können, werden unmittelbar vor der Vakuumanlage die Impulsenergie und das Profil des Laserstrahles gesondert überprüft. Dazu kann ein (silberbeschichteter) Klappspiegel in den Strahlengang gebracht werden, so dass die Impulse einen optischen Referenzzweig des Aufbaus durchlaufen (F, vgl. Abb. 3.1). Dort erfolgt die Erfassung der Strahleigenschaften in einer Entfernung von dem Klappspiegel, die der Entfernung zur Probe in der Vakuumanlage entspricht. Die Energie jedes Impulses wird mit einer pin-Photodiode (PD, vgl. Abb. 3.1) ermittelt, deren Signale von einem ADC digitalisiert und auf einem Rechner mit einem LABVIEW-Programm aufbereitet werden. Die Kalibration der Photodiode erfolgte mit einem Leistungsmessgerät der Firma COHERENT³. Die Vermessung des Strahlprofils erfolgt durch Belichtung einer Digitalkamera⁴ (CCD), deren Daten von einer Bilddigitalisierungskarte (engl. Framegrabber) eines Rechners weiterverarbeitet werden. Die Kameradaten können mit einem LABVIEW-Programm im Hinblick auf Intensität, Lage des Maximums und Halbwertsbreite online ausgewertet werden. Zur Kalibrierung stand von der Firma NEWPORT ein programmgesteuertes Laserstrahl-Diagnosesystem⁵ zur Verfügung. Da es einen Spektralbereich von 190..1.100 nm abdeckt, konnte damit auch das Profil der dritten Harmonischen vermessen werden.

Strahlprofil

Ein exemplarisches Bild des Anregungsstrahlprofils (800 nm) am Ort der Probe ist im rechten Teil von Abbildung 3.3 als Falschfarbenbild zu sehen. Das vertikale und das horizontale Profil werden im linken Teil dieser Abbildung dargestellt und mit einem gaußförmigen Profil verglichen.

Das Profil des Pump-Strahles, welches demnach als gaußförmig anzusehen ist, hat eine volle Halbwertsbreite von etwa 1,3 mm (FWHM). Daraus ergibt sich unter Berücksichtigung eines Einfallswinkels von 45° auf der Probe eine beleuchtete Fläche von etwa $2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$.

Der abfragende, frequenzverdreifachte Strahl hat einen geringfügig kleineren Durchmesser. Er beträgt etwa 1 mm (FWHM). Üblicherweise wird der Durchmesser des Pumpstrahls deutlich größer gewählt als der des abfragenden Strahls, um eine bessere räumliche Übereinstimmung zu garantieren [43]. In den Experimenten, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, wurde aber der Durchmesser des abfragenden Strahls bewusst an

³Verwendet wurde das Modell 3Sigma.

⁴Verwendet wurde eine CCD Fingerkamera, Modell 118141 der Firma CONRAD ELECTRONICS, Auflösung: $582 \times 512 \text{ Pxl.}$, Pixelgröße ca. $5,5 \mu\text{m}$ [21].

⁵Verwendet wurde die USB-Version Model LBP-1 mit der Software Newport LBP Series USB2 Measurement System Version 1.07.

den Durchmesser des Pumpstrahls angepasst. Diese Anpassung dient einer Verbesserung der Relation vom Photoemissionssignal des abfragenden Strahls zum Untergrundsignal, welches durch den anregenden Pumpstrahl verursacht wird.

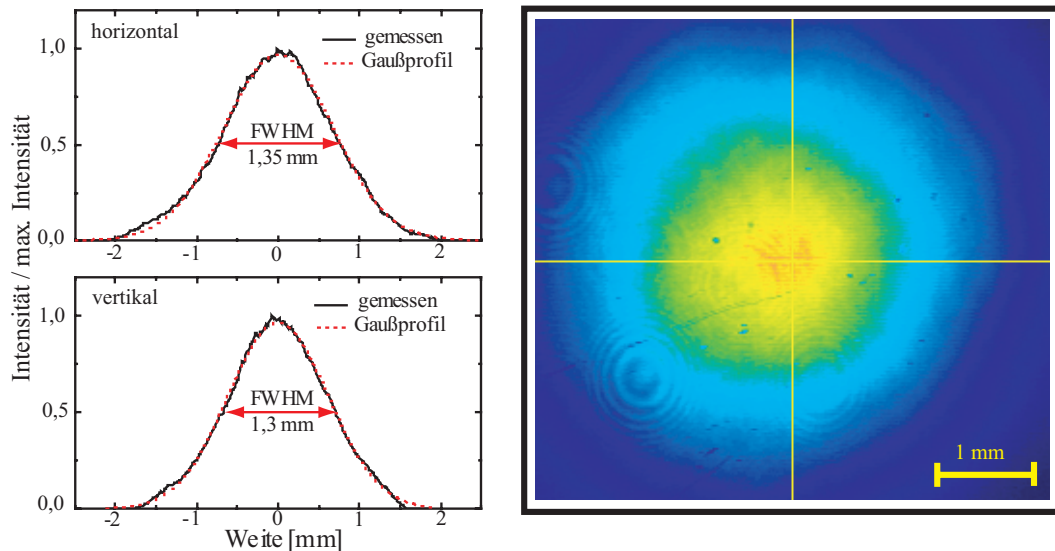


Abbildung 3.3: Strahlprofil des Pump-Strahls (Wellenlänge: 800 nm). Rechts ist exemplarisch ein CCD-Bild des Profils am Ort der Probe dargestellt (Falschfarbendarstellung: blau bedeutet kein Signal, rot bedeutet maximales Signal). Entlang der gelben Markierung wurde jeweils ein horizontales und ein vertikales Profil bestimmt. Beide Profile sind als schwarze Kurven in dem linken Teil der Abbildung zu sehen. An die gemessenen Kurven wurde jeweils ein Gauß-Profil angepasst (rote gestrichelte Kurve) und daraus die vollen Halbwertsbreiten (FWHM) bestimmt.

3.2 Ultrahochvakuum-Anlage

UPS-Kammer

Da die Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) ein oberflächensensitives Verfahren der Festkörperphysik ist, bedarf es einer extrem sauberen Festkörper-Oberfläche zur Erzeugung reproduzierbarer Photoemissionsspektren. Eine atomar saubere Oberfläche kann - zumindest zeitweise - nur in einer Ultrahochvakuum⁶-Umgebung (UHV) überleben, da sonst Fremdatome auf der Oberfläche adsorbieren. Zu der Grundausstattung einer Ultrahochvakuum-Kammer gehört neben der vakuumtauglichen Kammer ein System aus vakuumherzeugenden und -erhaltenden Pumpen und mehreren Druckmessgeräten für unterschiedlich niedrige Drücke. Der UHV-Rezipient der UPS-Apparatur, der hier

⁶In einem UHV ist der Druck des Restgases kleiner als 10^{-7} mbar. Die Teilchendichte ist somit geringer als $10^9 \frac{\text{Teilchen}}{\text{m}^3}$.

‘UPS-Kammer’ genannt wird, verfügt über eine Turbomolekularpumpe, der eine Drehschieberpumpe⁷ vorgeschaltet ist. Mit diesen Pumpen kann in der Kammer ein Druck von $1 \cdot 10^{-8}$ mbar erzeugt werden. Zur Optimierung dieses Drucks wird die gesamte Kammer mit einer Heizung auf etwa 150°C für etwa 48 Stunden aufgeheizt, so dass in der Kammer überwiegend adsorbierte Wassermoleküle in die Gasphase wechseln und somit leichter abgepumpt werden können. Das 48-stündige Ausheizen führt zu einem Druck von etwa $1 \cdot 10^{-10}$ mbar. Zum Erreichen eines Enddrucks von $1 \cdot 10^{-11}$ mbar kann eine Titansublimationspumpe zugeschaltet werden. Zur Vakuumerhaltung verfügt der Rezipient darüber hinaus über eine Ionengetterpumpe. Der Druck innerhalb der UPS-Kammer wird jederzeit mit einem Glühkathoden-Ionisationsvakuummeter⁸ überwacht.

Zur Restgasanalyse verfügt die Kammer über ein **Quadrupol-Massen-Spektrometer**⁹ (QMS) und zur Beurteilung der Oberflächen-Beschaffenheit der zu untersuchenden Probe können die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) oder **Auger-Elektronen-Spektroskopie** (AES) herangezogen werden¹⁰.

Probenhalter und -manipulator

Die Metallprobe für die Photoelektronenspektroskopie befindet sich an einem Probenhalter im geometrischen Mittelpunkt der Vakuumkammer und kann von außen mit einem Probenmanipulator bewegt und gedreht werden. Es wurden zwei unterschiedliche Manipulatoren verwendet: Die Halterung der Palladium-Einkristalle wurde von einem Manipulator¹¹ bewegt, bei dem es möglich war, die Probe im Vakuum durch Stickstoffzufuhr zu kühlen.

Die auf einem Substrat aufgewachsenen Metallfilme, deren Herstellung in Kapitel 4.2 vorgestellt wird, wurden an einem Manipulator mit fünf Freiheitsgraden befestigt, der zu dem Transfersystem der UHV-Anlage kompatibel war. Das Transfersystem befindet sich gemäß Abbildung 3.4 an einer Transfer-Kammer, die durch ein UHV-Ventil von der Hauptvakuumkammer abgekoppelt werden kann. Sie hat die Funktion einer Vakuumschleuse und macht es möglich, die Probe innerhalb der Anlage zu wechseln, ohne dabei die komplette Kammer belüften zu müssen. Sie verfügt über eine eigenes Pump- und Druckmess-System¹². Die Wiederherstellung des Vakuums in der gesamten Anlage nach einer vollständigen Belüftung dauert etwa zwei bis drei Tage, wohingegen

⁷Verwendet wird ein System der Firma BALZERS: TPU 240 mit einer Saugleistung von $230 \frac{1}{\text{s}}$ in Verbindung mit TCP 121 und der Drehschieberpumpe Typ Duo 016B (Saugleistung etwa $4 \frac{1}{\text{s}}$).

⁸Verwendet wurde Model 890 AR der Firma VARIAN.

⁹Verwendet wurde das Modell OMG 112A (i. V. m. QME 125-1 und QMA 125 m. 90° -SEV) der Firma BALZERS.

¹⁰Verwendet wurde die LEED/AES-Kombination der Firma OMICRON, Modell SpectaLEED (RGLC, NGL10 und NGE35).

¹¹Verwendet wurde der Manipulator VG HPT 040 der Firma VACUUM GENERATORS.

¹²Verwendet wurde eine Kombination aus Kaltkathodenvakuummeter und Pirani-Manometer der Firma BALZERS, Model TPG300.

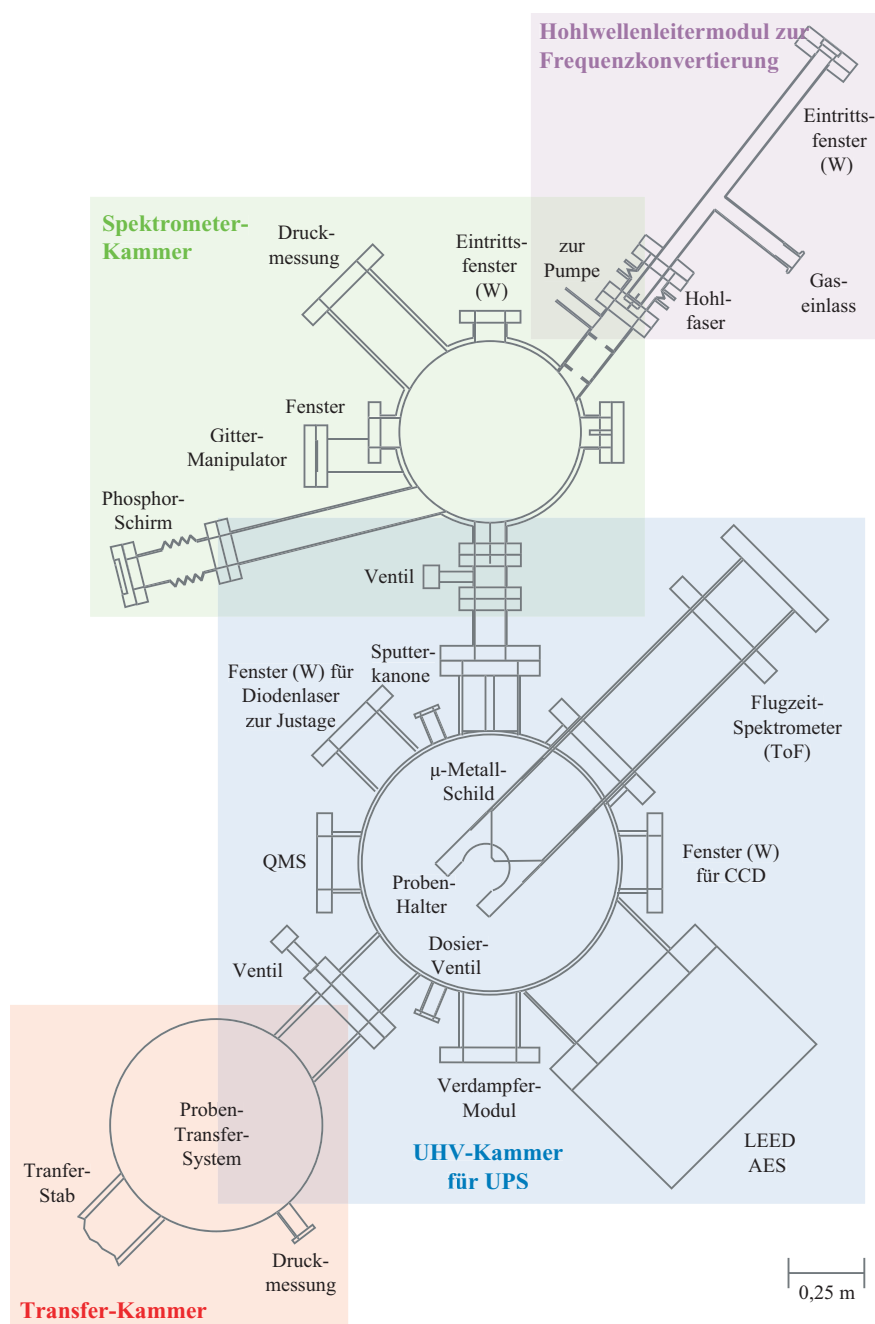


Abbildung 3.4: Vereinfachte Zeichnung einer Aufsicht auf einen horizontalen Schnitt durch die gesamte Vakuum-Apparatur. Die Schnitthöhe ist diejenige Höhe, auf der die Laserimpulse propagieren (5 cm über dem opt. Tisch, 95 cm über dem Fußboden). Die im Text einzeln erklärten Komponenten sind farbig unterlegt: Hohlwellenleitermodul für HOHG (violett), Kammer mit optischem Spektrometer (grün), UPS-Hauptkammer (blau) und Probentransfer-Kammer (rot). Ein Maßstab unten rechts im Bild verdeutlicht die Abmessungen der gesamten Vakuum-Apparatur.

das Einschleusen einer neuen Probe mit dem Transfersystem innerhalb einiger Stunden erfolgen kann. Die Beförderung des Probenhalters zum Probenmanipulator in der Vakuumkammer erfolgt mit einem Vakuumtransferstab, der von außerhalb der Anlage magnetisch geführt wird. Mit einer Bajonettfassung wird der Probenhalter sowohl am Manipulator als auch am Transferstab durch eine leichte Drehung fixiert.

Justage der Probe

Für die Justage der Metallprobe steht ein Diodenlaser außerhalb der Anlage zur Verfügung (vgl. Abb. 3.1 auf S. 36 sowie Abb. 3.4 auf S. 42). Mit ihm und zwei Blenden in der Kammer wird die horizontale Lage eines Justagestrahls in der Kammermitte definiert. Die Ausrichtung der Probe mit dem Manipulator erfolgt so, dass der Justagestrahl genau die Probenmitte trifft. Zur Betrachtung der Probe ist außerhalb der Kammer vor einem UHV-Fenster (W, vgl. Abb. 3.1, S. 36) eine Digitalkamera montiert (CCD). Sie bildet die Probenoberfläche ab und das Bild kann auf einem Monitor überwacht werden. Mit ihr kann auch die korrekte Lage der Pump- und Anregungsimpulse auf der Probe kontrolliert werden. Die Probenneigung kann dadurch justiert werden, dass der Justagestrahl bei exakt vertikaler Stellung der Probe in sich selbst zurückreflektiert wird.

Hohlwellenleiter-Modul

Mit dem in Kapitel 2.2.2 vorgestellten Verfahren der Erzeugung Harmonischer hoher Ordnung, lassen sich die fundamentalen IR-Laserimpulse mit einer Zentralwellenlänge von 800 nm in Impulse konvertieren, deren Wellenlängen im vakuumultravioletten Spektralbereich sind (VUV-Impulse). Da diese bereits in Luft absorbiert werden, müssen diese energiereichen Impulse in einer Vakuumumgebung erzeugt und geführt werden. Aus diesem Grund sind gemäß Abbildung 3.4 das Hohlfasermodule zur Erzeugung der VUV-Impulse und die Spektrometer-Kammer zur Wellenlängenselektion direkt an die UHV-Anlage der UPS-Apparatur angebunden. Beide Komponenten der Vakuumanlage verfügen über eigene Vakuumpumpen und Drucksensoren.

Das Hohlwellenleiter-Modul besteht aus einem etwa 30 cm langen, evakuierten Rohr, an dessen einem Ende die Hohlfaser auf einer Halterung befestigt ist. Am anderen Ende des Rohres befindet sich ein Quarzfenster mit einer Antireflexbeschichtung für 800 nm, so dass der konvergente Laserstrahl möglichst verlustfrei in die Hohlfaser eingekoppelt werden kann. Die Einkopplung erfolgt gemäß Abbildung 3.2 auf Seite 37 über zwei dielektrische Spiegel unmittelbar hinter der Sammellinse, damit bei den erforderlichen hohen Intensitäten zur Erzeugung der harmonischen Frequenzen der fundamentale Laserstrahl nicht bereits in dem Eintrittsfenster oder in Luft einer Selbstfokussierung ausgesetzt ist.

Frequenzauswahl

Die Wellenlängenselektion der Harmonischen hoher Ordnung findet in einer separaten UHV-Kammer statt, die der UHV-Anlage vorgeschaltet ist (Spektrometer-Kammer, vgl. Abb. 3.4 auf S. 42). Wie jede Kammer der gesamten UHV-Anlage verfügt sie über ein eigenes System aus Pumpen und Druckmessgeräten und kann durch ein Ventil von der UHV-Kammer entkoppelt werden. Das VUV-Gitter, mit dem die Wellenlängen der Harmonischen räumlich getrennt werden können, ist in der Kammer auf einem Drehtisch mit einer Winkelskala montiert. Durch eine Vakuumdrehdurchführung mit Präzisionsgetriebe kann das Gitter von außerhalb des Vakuums in die erforderliche Position gebracht werden. Zur Unterdrückung des fundamentalen Strahls, der die Hohlleiter in dem Hohlwellenleitermodul divergent verlässt, kann in der Spektrometer-Kammer mit einer Lineardurchführung ein Aluminium-Filter vor dem Gitter in den Strahlengang geschoben werden. Die Eigenschaften des Filters wurden in [50] ausführlich untersucht.

3.3 Elektronen-Flugzeiterfassung

Zur Bestimmung der Flugzeit eines photoemittierten Elektrons bedarf es einer präzisen Zähl Elektronik mit der Eigenschaft einer 'Stoppuhr', die die Zeit zwischen dem Start des Elektronenfluges nach seiner Geburt und seiner Ankunft am Ende der Flugstrecke misst.

Durch eine negative Vorspannung¹³ der Metallprobe werden die photoemittierten Elektronen auf ihrem Weg zum Detektor beschleunigt. Nach einer Flugdistanz von etwa 5 mm gelangen sie in einen potenzialfreien Metalltubus, der mit einem μ -Metall-Gehäuse äußere Magnetfelder abschirmt. Die Driftstrecke des Elektrons innerhalb des Tubus (Time of Flight Tube, ToF, vgl. Abb. 3.4, S. 42) beträgt etwa 30 cm.

Zur Festlegung des Startzeitpunktes des Elektronenfluges dient eine Silizium Lawinen-Photodiode¹⁴ im Lasersystem. Sie liefert pro Laserimpuls ein elektronisches Signal, welches die Zeitmessung startet. Nach seinem Flug durch den Drifttubus trifft das Elektron auf eine Mikrokanalplatte, welche ein Signal zum Beenden der Zeitmessung liefert. Auf diese Weise werden die Flugzeiten aller am Detektor eintreffenden Elektronen durch die Auswertung von Start- und Stoppsignalen erfasst. Abbildung 3.6 auf Seite 46 zeigt ein schematisches Diagramm der Komponenten, die zur Flugzeitmessung erforderlich sind.

Bei einer Gesamtflugstrecke von 30,88 cm und einer Anfangsenergie von etwa 3 eV hat ein Elektron eine Geschwindigkeit von etwa $1 \cdot 10^6 \frac{\text{m}}{\text{s}}$, was bedeutet, dass es den gesamten Weg in etwa 300 ns zurücklegt. Wird nun beispielsweise über einen Zeitraum von 10 Minuten von jedem Laserimpuls auf der Probe ein Elektron herausgelöst, so

¹³In allen Experimenten, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, wurde mit einer negativen und somit beschleunigenden Vorspannung gearbeitet. Sie betrug $-2,5$ V.

¹⁴Avalanche Photodiode, Fa. HAMAMATSU, Typ S2381, Anstiegszeit etwa 400 ps.

müssen insgesamt 600.000 Flugzeiten erfasst werden. Von den insgesamt 600 Sekunden Messzeit sind aber nur etwa 200 ms echte Flugzeiten, die restliche Zeit steht zur elektronischen Signal- und Datenverarbeitung zur Verfügung, deren Komponenten in diesem Abschnitt vorgestellt werden.

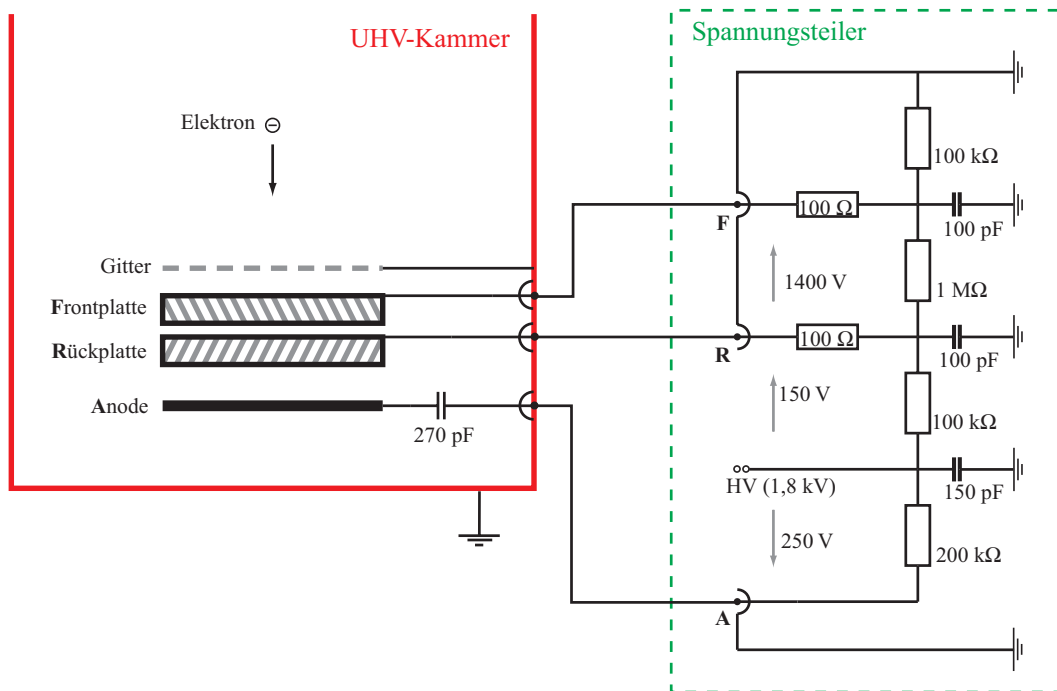


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung des Aufbaus und der Beschaltung des MCP-Detektors. Links im Bild ist der Aufbau des Detektors in der Vakuumkammer (rot) zu sehen. Rechts im Bild ist die Beschaltung des Spannungsteilers (grün) dargestellt.

Komponenten der elektronischen Zeiterfassung

Bei der Mikrokanalplatte (Micro Channel Plate, MCP) zur Detektion des Ankunftszeitpunktes handelt es sich um einen flachen, zweistufigen Sekundärelektronenvervielfacher in Chevron-Geometrie¹⁵ der Firma GALILEO CORP. mit einem Gesamtdurchmesser von 40 mm. Die Kanäle haben einen Durchmesser von 10 μm . Nach den Herstellerangaben liefert die MCP Signale mit einer Breite von 1,8 ns und einer Anstiegszeit von etwa 280 ps. Die Elektronenvervielfachung beträgt bei einer angelegten Eingangsspannung von 2 kV etwa $4 \cdot 10^6$. Der Aufbau des Detektors ist schematisch im linken Teil der Abbildung 3.5 dargestellt. Ein typisches MCP-Signal ist in dem Bildeinsatz in Abbildung 3.7 auf Seite 47 exemplarisch abgebildet¹⁶. Die Spannungsversorgung der MCP-Stufen

¹⁵Chevron, engl. für Sparren. Die Kanäle der MCP sind so angeordnet, dass sie einen Knick von 74° zueinander haben, was zu einer Hemmung des positiven Ionenstroms führt.

¹⁶Die Aufzeichnung der elektrischen Signale erfolgte mit einem digitalen Phosphoroszilloskop der Firma TEKTRONIX, Typ TDS 7104, max. Bandbreite 1 GHz, max. Abtastrate 10 $\frac{\text{GS}}{\text{s}}$, Betriebssystem WINDOWS98.

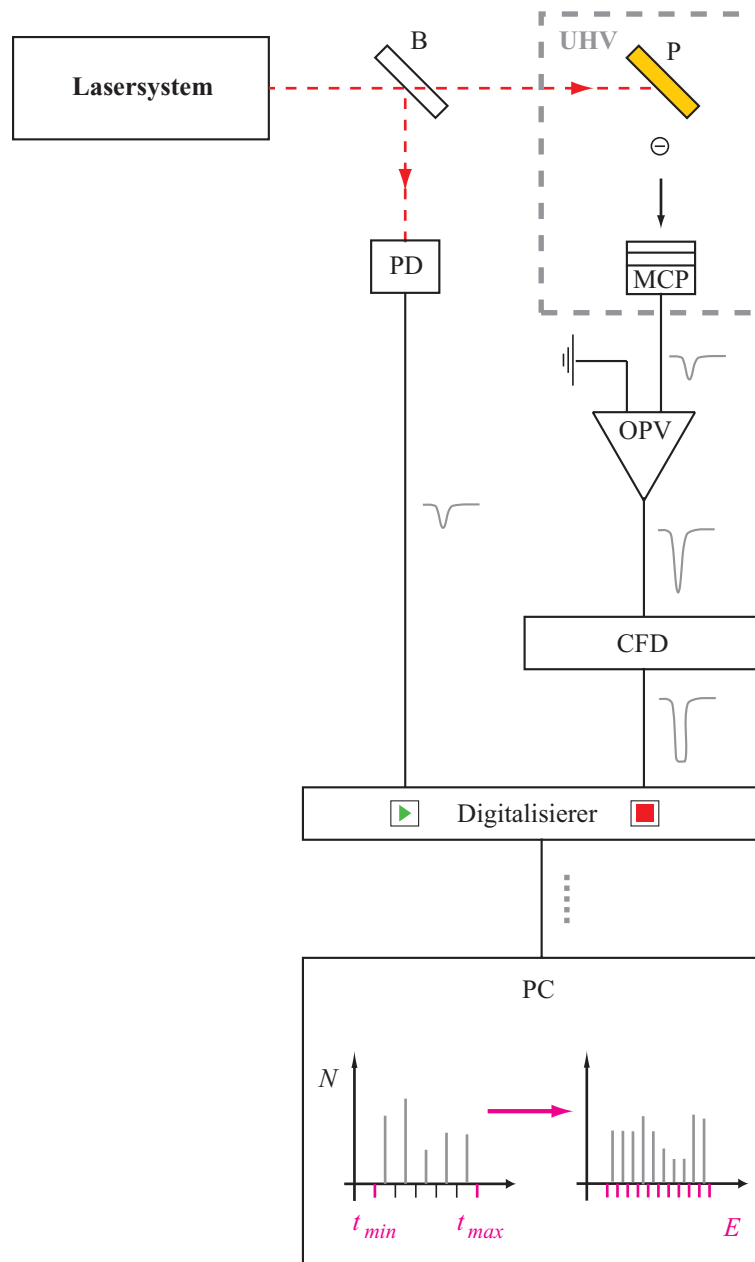


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der Flugzeiterfassung. Die Abkürzungen bedeuten: Vakuumkammer (UHV), Probe (P), Strahlteiler (B), Mikrokanalplatte (MCP), Lawinen-Photodiode (PD), Operationsverstärker (OPV), Constant-Fraction-Discriminator (CFD), Rechner (PC). Die elektrischen Signale sind schematisch, aber nicht maßstabgetreu in grau dargestellt.

erfolgt gemäß dem rechten Teil der Abbildung 3.5 außerhalb des Vakuums durch einen Spannungsteiler. Die gewählte Eingangsspannung von 1,8 kV wird durch eine Kaskade mehrerer Widerstände in die Versorgungsspannungen der MCP-Komponenten aufgeteilt.

Die Pulshöhen der beim Eintreffen von photoemittierten Elektronen von der MCP gelieferten (Stopp-)Signale sind um eine mittlere Höhe von wenigen mV statistisch verteilt und müssen für die Weiterverarbeitung zunächst elektronisch verstärkt werden. Verwendet wurde dazu ein Operationsvorverstärker der Firma PHILLIPS SCIENTIFIC¹⁷ mit einer 100-fachen Verstärkung. Ein verstärkter Stoppimpuls ist in Abbildung 3.7 exemplarisch zu sehen¹⁸.

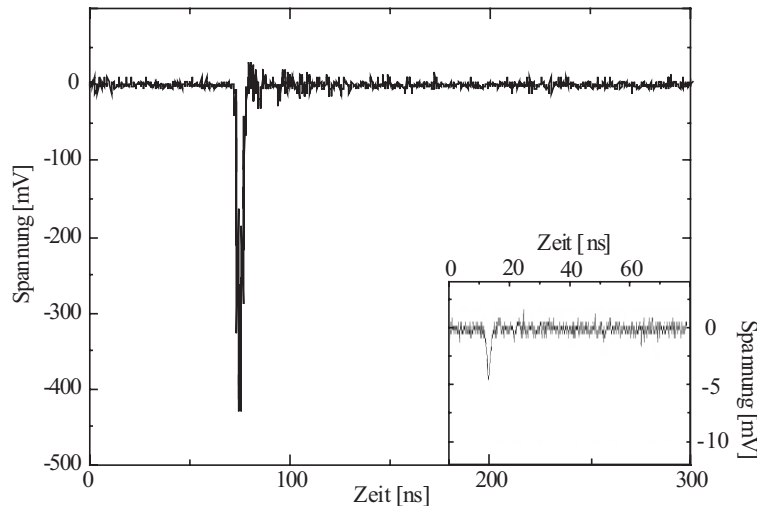


Abbildung 3.7: 100-fach verstärktes MCP-Signal. Ein unverstärktes Signal ist exemplarisch in dem eingesetzten Nebenbild dargestellt.

Die Verwendung dieser Impulse zur Zeitmessung wird durch die statistische Pulshöhenverteilung der MCP insofern erschwert, als beispielsweise bei einem festgelegten Spannungsschwellwert durch die fluktuierende Lage der Impulsflanke die Zeitauflösung verschmiert wird. Da die Anstiegszeit der Impulse auch bei unterschiedlicher Höhe immer gleich ist, kann die zeitliche Lage der Stoppimpulse durch einen so genannten **Constant Fraction Discriminator**¹⁹ (CFD, vgl. Abb. 3.6) extrahiert werden. Damit wird der Schwellwert an einen konstanten Bruchteil der Signalhöhe angepasst. Dies geschieht dadurch, dass ein im CFD eintreffendes Signal zunächst kopiert wird bevor eine Kopie dieses Signals eine geringe zeitliche Verzögerung erfährt und dabei invertiert wird. Der erste Nulldurchgang (mit positiver Ableitung) der Summe dieser beiden verschobenen Signalkopien definiert dann den Zeitpunkt, an dem der CFD einen negativen Rechteckimpuls ausgibt, wie er in Abbildung 3.8 zu sehen ist. Dieses CFD-Signal dient als Stoppimpuls und hält die Zeitmessung an (vgl. auch Abb. 3.6).

¹⁷Verwendet wurde das Modell 6954-B-100.

¹⁸Da es bei der Vakuumdurchführung des Signals zu einer geringen Impedanzfehlanpassung kommt, weist das in Abb. 3.7 gezeigte verstärkte MCP-Signal einige Über- und Unterschwinger auf, die aber keinen Einfluss auf die Signalweiterverarbeitung haben.

¹⁹Verwendet wurde ORTEC EG&G Modell 935.

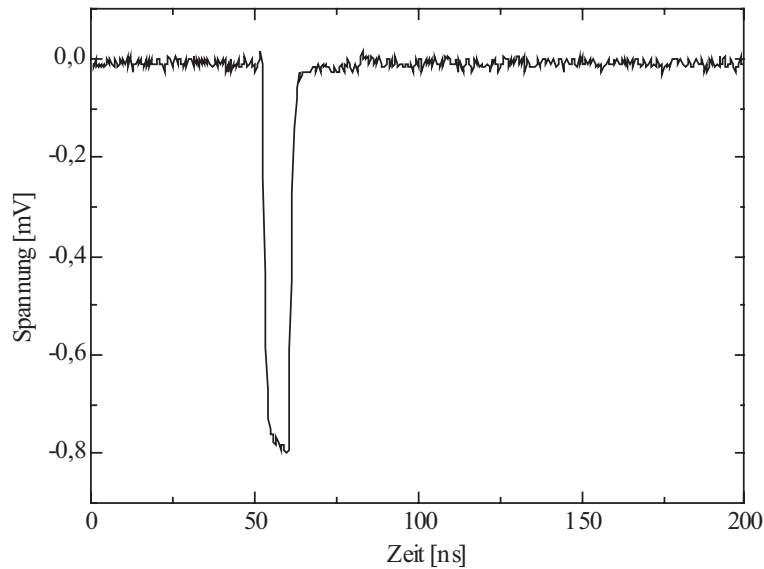


Abbildung 3.8: Ausgangssignal des Constant Fraction Discriminators (CFD).

Die Zeit, die zwischen dem Start- und dem Stoppsignal vergeht, wird bestimmt mit einem NIM²⁰-kompatiblen Digitalisierer, Modell 9308 der Firma ORTEC EG&G, der über eine PCI-Schnittstelle mit einem Rechner verbunden ist. Auf dem Rechner wird zur Verarbeitung und Speicherung der Messwerte die Software pTA32 (Version 1.0 für WINDOWS98) verwendet.

Das Messprinzip des 9308-Digitalisierers beruht darauf, dass die von einem Kondensator gesammelte Ladung bei einem konstanten Strom, der während der Zeit zwischen Start- und Stoppsignal fließt, direkt proportional zur vergangenen Zeit ist. Die Ladung wird in ein 16-bit Format digitalisiert. Die treibende Software stellt alle Flugzeiten über der gesamten Messzeit als Flugzeitspektrum dar, das symbolisch in Abbildung 3.9 (i) dargestellt ist.

In der Photoelektronenspektroskopie ist man jedoch weniger an den Flugzeiten t photoemittierter Elektronen interessiert als an deren (Bindungs-)Energie. Die Flugzeitspektren müssen daher zunächst in Spektren der kinetischen Energie E umgewandelt werden. Dies geschieht mit einer MATLAB-Routine, die zunächst zur maximalen und minimalen Flugzeit eine minimale und eine maximale Energie bestimmt und die Gesamtenergie in äquidistante Energieintervalle unterteilt (Abb. 3.9 (ii) und (iii)). Jedem dieser Intervalle wird gemäß $E = \frac{1}{2}m_e\left(\frac{L}{t}\right)^2$ ein Zeitintervall zugeordnet (Abb. 3.9 (iv)), wobei L die Flugstrecke der Elektronen mit Ruhemasse m_e ist.

²⁰Nuclear Instruments Module (NIM) ist ein Elektronik-Standard, der ursprünglich aus der experimentellen Kern- und Elementarteilchenphysik stammt und der einfachen Verarbeitung schneller elektronischer Signale dient.

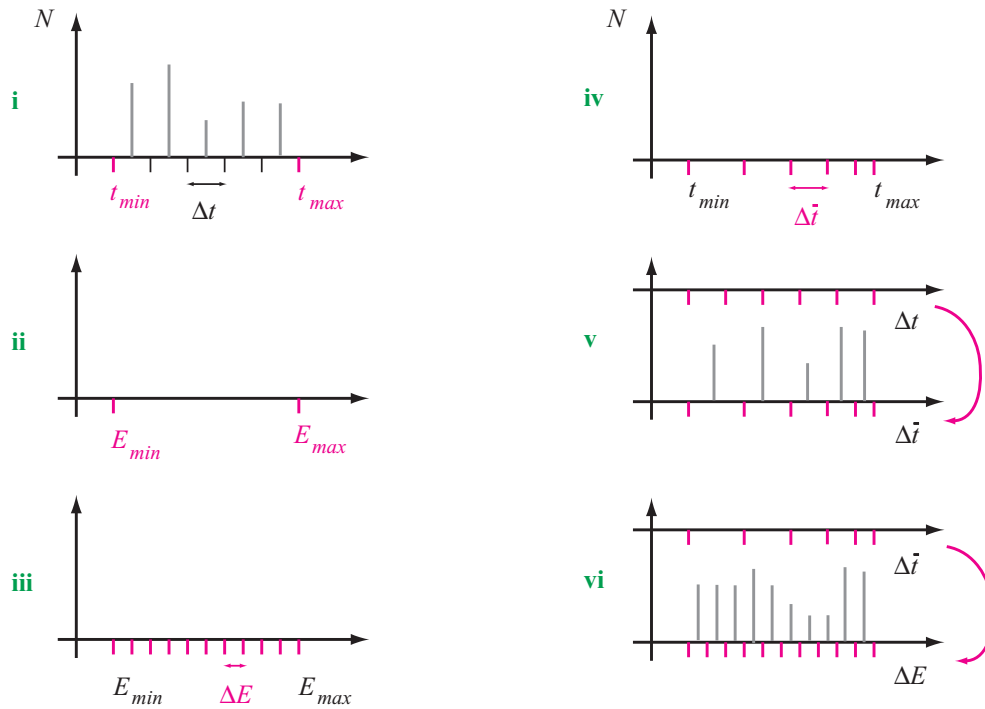


Abbildung 3.9: Zur Umwandlung eines Flugzeitspektrums (schematisch dargestellt in Bild i) in ein Spektrum der kinetischen Energien (Bild vi) müssen die messtechnisch erfassten Ereignisse aus äquidistanten Flugzeitintervallen nicht-äquidistanten Energieintervallen zugeordnet werden.

Die in den berechneten Zeitintervallen insgesamt gezählten Flugzeiten erhält man aus Addition der Ereignisse der zugeordneten Zeitbinäre. So entsteht ein Histogramm der kinetischen Energien, welches durch Reskalierung der Energieachse in Bindungsenergien umgerechnet werden kann (Abb. 3.9 (v)). Da die Grenzen der Zeitintervalle, die aus den Energieintervallen resultieren, nicht identisch sind mit den Grenzen der Zeitbinäre des Flugzeitspektrums, erfolgt eine interpolierte Zuteilung der gezählten Ereignisse in die neuen Zeitintervalle. Analog zu einem statistischen Resampling-Verfahren dient als Maß für die Interpolation der Quotient aus neu berechneter und ursprünglicher Intervallbreite.

Definition des Zeitnullpunktes

Da das Startsignal der Lawinen-Fotodiode unmittelbar an den Laserimpuls gekoppelt ist, sind die ermittelten Flugzeiten insofern zu lang, als das Startsignal *vor* dem Beginn des Elektronenfluges gegeben wird. Die Flugzeiten müssen daher korrigiert werden: Ein im Flugzeitspektrometer vom Streulicht des Lasers erzeugtes MCP-Signal liefert in etwa diejenige Zeitspanne, um die der Startimpuls zu früh in der Messelektronik eintrifft. Der Zeitpunkt der Photoemission eines Elektrons wird daher mit dem Eintreffen des optischen MCP-Signals festgelegt.

Totzeit

Für die Verarbeitung der Start- und Stoppsignale benötigt der Digitalisierer eine gewisse Zeit, in der er für die Erkennung weiterer Signale blind ist. Diese als Totzeit bezeichnete Dauer beträgt bei dem ORTEC-Digitalisierer Model 9308 etwa 50 ns nach dem Stopp- und nach dem Start-Signal. Werden nun pro Laserimpuls mehrere Elektronen erzeugt, deren Ankunftszeitpunkte zeitlich nah beieinander liegen, kann es sein, dass die Ankunft des zweiten, langsameren Elektrons nicht erfasst wird, da das von diesem Elektron erzeugte Stoppsignal innerhalb der Totzeit liegt. Ein so aufgezeichnetes Flugzeitspektrum wäre daher insofern verfälscht, als stets bevorzugt schnelle Elektronen gezählt würden. Aus diesem Grund stand zur Flugzeiterfassung alternativ ein zweiter Digitalisierer zur Verfügung, dessen Stoppimpuls-Totzeit²¹ mit 1 ns deutlich geringer ist. Verwendet wurde von dem gleichen Hersteller das Modell 9353²². Das Messprinzip unterscheidet sich etwas von dem Modell 9308 und die Digitalisierung erfolgt hier direkt auf einer PCI-Karte in einem Rechner in Verbindung mit einer Software²³ zur Erzeugung der Flugzeit-Histogramme. Bei Verwendung dieses Digitalisierers wird die Totzeit von dem vorgeschalteten CFD determiniert, der eine Impulspaar-Auflösung von etwa 4 ns hat.

Im Abschnitt 1.4 des ersten Kapitels ab Seite 19 wurde bereits der erforderliche dynamische Bereich der Spektren abgeschätzt. Er resultierte aus der Überlegung, dass die Änderungen in den Spektren, die durch einen ultraschnellen Heizvorgang verursacht werden und daher in dieser Arbeit experimentell beobachtet werden sollen, lediglich einige wenige Prozent des maximalen Signals ausmachen. Aus dieser Abschätzung resultiert nun hier folgende Forderung an den Messfehler:

Um eine Verfälschung der Spektren durch Einflüsse der Totzeit der Zählelektronik zu vermeiden, darf pro Laserimpuls nur eine begrenzte Anzahl von Elektronen zeitlich erfasst werden. Gemäß Gleichung 1.29 auf Seite 21 fordert man hier nun einen relativen Messfehler $\epsilon < 1\%$. Die Anzahl N_e der pro Impuls erzeugten Elektronen ist dann gemäß [74] gegeben durch

$$N_e < \underbrace{\frac{t_{max} - t_{min}}{t_T}}_{N_T} \cdot \underbrace{\frac{1}{\sqrt{N}}}_{\epsilon < 1\%}. \quad (3.1)$$

²¹Die Totzeit nach dem Start-Impuls beträgt 5 ns. Sie ist insofern aber nicht von Bedeutung, als die im Experiment vorkommenden kürzesten Flugzeiten mit etwa 80 ns deutlich größer als die Start-Totzeit sind. Das optische MCP-Signal erscheint nach etwa 55 ns.

²²Beide hier verwendeten Digitalisierer sind in der Lage, pro eintreffendem Laserimpuls mehrere Stopp-Ereignisse zu detektieren. Diese Fähigkeit der Verarbeitung so genannter Vielfachereignisse erhöht die Detektionseffizienz und führt letztendlich zu akzeptablen Messzeiten. Zur Verbesserung dieser Effizienz bietet die Messtechnik alternativ Elektronendetektoren mit Mehrfachanoden an. Darüber hinaus kann die Driftstrecke als magnetische Flasche ausgeführt werden, wodurch die Anzahl der am Detektor eintreffenden Elektronen erhöht wird.

²³Time Digitiser 9353 Application Software Vers. 2.0.5 für WINDOWSXP.

Hierin ist N_T der Anteil derjenigen Elektronen, die während der Totzeit t_T in dem Flugzeitintervall $t_{max} - t_{min}$ von der Elektronik ignoriert wurden. Der relative Fehler ϵ der pro Zeitbinär gezählten Ereignisse folgt aus der Poissonstatistik: $\frac{\Delta N}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}$.

Betrachtet man beispielsweise einen Bereich des Spektrums, der sich aufgrund der im Umfang dieser Arbeit zu messenden Flugzeiten typischerweise über $t_{max} - t_{min} = 500$ ns erstreckt, so würde man bei dem Digitalisierer Typ 9308 mit einer Totzeit von $t_T = 50$ ns pro Laserimpuls 0,1 Elektronen zählen dürfen. Bei einer Impulswiederholrate von 1 kHz bedeutet das eine Zählrate von $100 \frac{\text{Ereignisse}}{\text{s}}$. Bei dem Digitalisierer Typ 9353 mit der kürzeren Totzeit von nur $t_T = 5$ ns erhöht sich diese Zählrate auf $1.000 \frac{\text{Ereignisse}}{\text{s}}$.

Zeit- und Energieauflösung

Die Forderung nach einer möglichst hohen Energieauflösung macht zum einen eine lange Driftstrecke der Elektronen nötig und zum anderen eine hohe Auflösung bei der Flugzeiterfassung. Die dafür erforderliche präzise Zählelektronik wurde bereits zu Beginn dieses Abschnitts vorgestellt. Diese Zeitauflösung Δt ist in erster Näherung durch die Zeitbinäre des Digitalisierers gegeben. Die Länge dieser Binäre ist abhängig von der gewählten Gesamtzeitspanne, die der Digitalisierer abtastet. Sie beträgt beispielsweise bei dem in Abbildung 6.5 auf Seite 80 gezeigten Spektrum $5,1 \mu\text{s}$. Die Länge der Zeitbinäre ist in diesem Fall $\Delta t_{Bin} = 78,1$ ps. Zusätzlich muss die Zeitauflösung des CFD berücksichtigt werden, die gemäß Herstellerangaben etwa $\Delta t_{CFD} = 20$ ps beträgt. Die daraus resultierende Gesamtzeitauflösung Δt_{ges} ergibt sich aus der Summe der Quadrate der Zeitaufösungen aller beteiligten Komponenten:

$$\Delta t_{ges}^2 = \Delta t_{Bin}^2 + \Delta t_{CFD}^2 + \Delta t_{MCP}^2 + \dots, \quad (3.2)$$

wobei Δt_{MCP} durch die Zeitauflösung der Mikrokanalplatte bestimmt ist. Sie kann durch Vermessung eines MCP-Signals ermittelt werden, das durch einen optischen Impuls ausgelöst wurde. Sie beträgt $\Delta t_{MCP} \cong 100$ ps. Aus Gleichung 3.2 ergibt sich etwa eine Gesamtzeitauflösung von $\Delta t_{ges} \cong 130$ ps. Man erhält daraus gemäß

$$\Delta E = \frac{m_e L^2}{t^3} \Delta t_{Ges} = \frac{2E}{t} \Delta t_{Ges} \quad (3.3)$$

bei einer Flugzeit von $t = 300$ ns, wie sie bei der Aufzeichnung der Spektren aus dem experimentellen Teil dieser Arbeit typischerweise vorkommt, eine Energieauflösung von $\Delta E \cong 3$ meV. E ist dabei die kinetische Energie des Elektrons. Eine Energieachsendiskretisierung bei der Erzeugung der Energiespektren von weniger als 3 meV ist in diesem Fall nicht zweckmäßig.

Außer von den elektronischen Eigenschaften des Flugzeitspektrometers hängt die Energieauflösung noch von den (optischen) Eigenschaften der anregenden Laserimpulse ab. Bei Verwendung der dritten Harmonischen beispielsweise beträgt die (gemessene)

Bandbreite etwa $\Delta\lambda_{3\omega} \cong 1,8 \text{ nm}$. Für die energetische Bandbreite erhält man gemäß nachstehender Gleichung etwa 30 meV:

$$\Delta E_{3\omega} = E_{3\omega} \frac{\Delta\lambda_{3\omega}}{\lambda_{3\omega}} \cong 30 \text{ meV}. \quad (3.4)$$

Ein vergleichbarer Wert lässt sich auch für die fünfte Harmonische abschätzen: Im Fall bandbreitebegrenzter Laserimpulse ist $\Delta E_{\omega} \tau_{\omega} = \Delta E_{3\omega} \tau_{3\omega}$, wobei τ_{ω} die Dauer eines Impulses mit fundamentaler Frequenz ist und $\tau_{3\omega}$ die eines frequenzverdreifachten Impulses. Für die Intensität $I_{3\omega}(t)$ eines gaußförmigen, frequenzverdreifachten Laserimpulses erhält man

$$I_{3\omega}(t) \propto e^{\left(\frac{t}{\tau_{3\omega}}\right)^2} = \left(e^{\left(\frac{t}{\tau_{\omega}}\right)^2}\right)^3 \propto (I_{\omega}(t))^3, \quad (3.5)$$

woraus folgt $\tau_{3\omega} = \frac{1}{\sqrt{3}}\tau_{\omega}$. Demnach ist $\Delta E_{3\omega} = \sqrt{3} \Delta E_{\omega}$. Analog erhält man $\Delta E_{5\omega} = \sqrt{5} \Delta E_{\omega}$, woraus sich mit den Werten für die dritte Harmonische unmittelbar ergibt: $\Delta E_{5\omega} = \sqrt{\frac{5}{3}} \Delta E_{3\omega} \cong 40 \text{ meV}$.

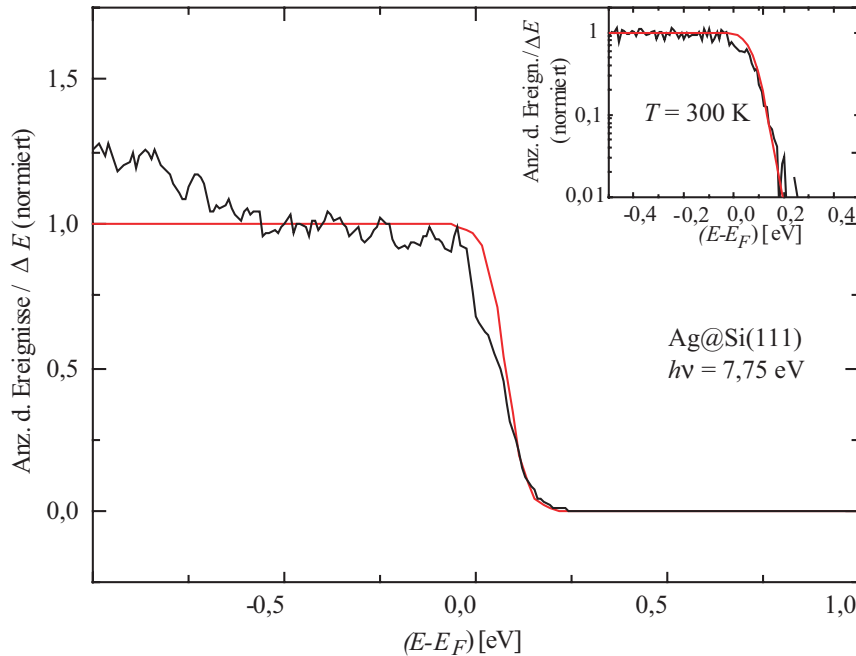


Abbildung 3.10: UPS-Valenzbandspektrum eines dünnen Silberfilms (Ag) auf Si(111). An die Fermi-Kante wurde eine Fermi-Dirac-Verteilung angepasst (rot). In dem eingesetzten Nebenbild ist eine logarithmische Darstellung des Spektrums zu sehen. Aus der angepassten Verteilungsfunktion ergibt sich eine Temperatur des Silberfilmes von 300 K.

Bei Anregungen mit Harmonischen höherer Ordnung, wo die Flugzeit beispielsweise nur 100 ns betragen kann, macht der elektronisch bedingte Beitrag zur Energieauflösung etwa 80 meV aus. In diesem Fall wäre die Elektronik auflösungsbegrenzend.

Zur Überprüfung des Auflösungsvermögens des Spektrometers wurde die Fermi-Kante eines Silberfilms auf einem Silizium-Substrat photoelektronenspektroskopisch untersucht. Die Erzeugung der Photoelektronen erfolgte durch Anregung mit der fünften Harmonischen (Photonenenergie $E_{5\omega} = 7,75$ eV). Die Präparation des Silberfilms wird in dem Kapitel 4.2 ausführlich erklärt. An die Fermi-Kante in dem in Abbildung 3.10 gezeigten UPS-Valenzbandspektrum wurde eine Fermi-Dirac-Verteilung gemäß Gleichung 1.5 angepasst.

Aus der Steigung dieser angepassten Verteilungsfunktion ergibt sich eine Proben-temperatur von etwa $T = 300$ K. Da die Probe bei Labortemperatur untersucht wurde, ist dieser Wert als realistisch anzusehen. Eine Temperatur von 300 K entspricht in der Fermi-Dirac-Verteilung einer energetischen Anstiegsbreite von etwa $\Delta E \cong 30$ meV, passend zu dem abgeschätzten Energieauflösungsvermögen.

Detektionseffizienz

Inwieweit von dem Detektor alle oder nur ein Teil der photoemittierten Elektronen erfasst werden, hängt unter anderem von der Vorspannung ab, die an der Probe anliegt. Der Detektor sammelt gemäß Abbildung 3.11 alle Elektronen ein, die die Probe innerhalb eines Kegels verlassen, dessen Öffnungswinkel $\theta_{Det} \cong 7,5^\circ$ beträgt.

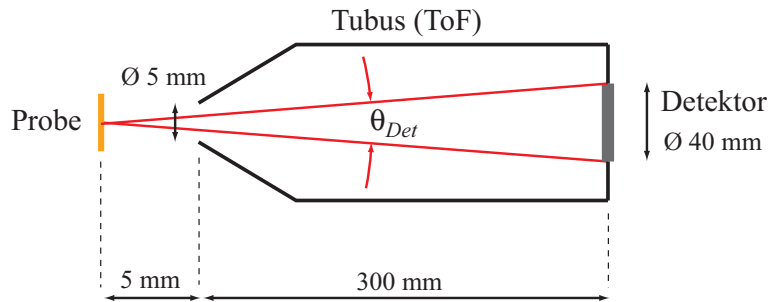


Abbildung 3.11: Schematische Darstellung der Driftstrecke im Tubus des Flugzeitspektrometers (ToF). θ_{Det} ist der Akzeptanzwinkel des Detektors. Elektronen, die die Probe unter einem Winkel $\theta > \frac{1}{2}\theta_{Det}$ relativ zur Normalen der Probenoberfläche verlassen, werden von dem Detektor nicht erfasst.

Der Kegel, in dem die Elektronen die Probe tatsächlich verlassen, hat unter Umständen einen größeren Öffnungswinkel, was mit folgender, stark vereinfachter Überlegung verdeutlicht werden soll: Ein Elektron, das beispielsweise die Driftstrecke in einer typischen Flugzeit von 300 ns durchfliegt, hat etwa eine kinetische Energie von 3 eV.

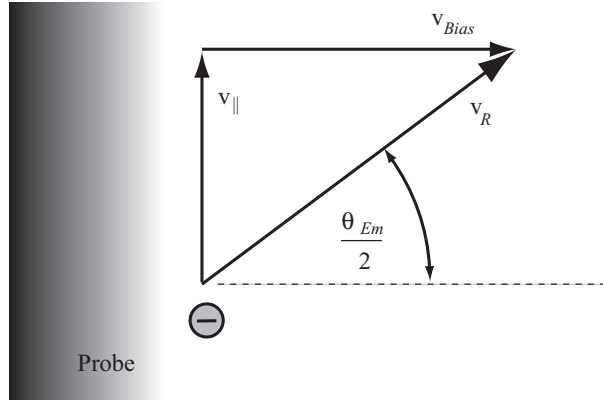


Abbildung 3.12: Schematische Darstellung des maximalen Öffnungswinkels θ_{Em} des Emissionskegels. \vec{v}_R ist die resultierende Geschwindigkeit aus $\vec{v}_{||}$ und \vec{v}_{Bias} . Die Skizze entstand unter der Annahme, dass ein Elektron die Probe mit der Geschwindigkeit $\vec{v}_{||}$ parallel zur Probenoberfläche verlässt, und sich zu dieser Bewegung eine Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Probe $v_{Bias} = \sqrt{\frac{2eU_{Bias}}{m_e}}$ addiert, die durch die Vorspannung U_{Bias} der Probe verursacht wird.

Bei einer Vorspannung der Probe von $-2,5 \text{ V}$ entfallen gerade einmal $0,5 \text{ eV}$ auf die emissionsbedingte Anfangsenergie des Elektrons. Die restliche Energie von $2,5 \text{ eV}$ erfährt das Elektron durch die Beschleunigung, die durch die Vorspannung verursacht wurde.

Unter der Annahme, dass ein photoemittiertes Elektron die Probe unter jedem beliebigen Raumwinkel im Halbraum vor der Probe verlassen kann [54], wäre auch eine Emission denkbar, bei der das Elektron parallel zur Oberfläche fliegt. In diesem Fall ergäbe sich eine resultierende Geschwindigkeit, wie sie in Abbildung 3.12 schematisch zu sehen ist. Zur Vereinfachung soll davon ausgegangen werden, dass alle Richtungen mit der gleichen Wahrscheinlichkeit auftreten. Der Richtungswinkel $\frac{1}{2}\theta_{Em}$ der resultierenden Geschwindigkeit folgt aus

$$\frac{\theta_{Em}}{2} = \arctan \sqrt{\frac{E_{||}}{E_{Bias}}} \quad (3.6)$$

wobei $E_{||} = \frac{1}{2}m_e |\vec{v}_{||}|^2$ die kinetische Anfangsenergie des Elektrons ist und $E_{Bias} = \frac{1}{2}m_e |\vec{v}_{Bias}|^2$ diejenige Energie ist, die das Elektron durch die Vorspannung der Probe erhält. Für den maximalen Öffnungswinkel des Emissionskegels ergibt sich bei den genannten Werten $\theta_{Em} \cong 48^\circ$. Damit wäre der Emissionskegel größer als der Akzeptanzkegel und das bedeutet für die hier beispielhaft vorgestellte Abschätzung, dass lediglich $\left(\frac{\theta_{Det}}{\theta_{Em}}\right)^2 \cong 2,5\%$ der emittierten Elektronen von dem Detektor erfasst werden. Ohne aber genau zu wissen, wie viele der emittierten Elektronen die Probe unter

welchem Emissionswinkel verlassen, ist eine quantitativ relevante Angabe der Anzahl der nicht detektierten Elektronen nicht möglich. Hier kann nur darauf hingewiesen werden, dass nur ein Teil aller photoemittierten Elektronen den Detektor erreichen und dass dieser Umstand sowohl material- als auch energieabhängig ist.

Kapitel 4

Oberflächenpräparation der Metallproben

Aufgrund des in Abschnitt 1.1.2 des ersten Kapitels bereits beschriebenen Verhältnisses von Elektronen-Ausdringtiefe und optischer Eindringtiefe ist die UV-Photoelektronenspektroskopie als ein oberflächensensitives Analysewerkzeug anzusehen. Insofern machen sich Veränderungen oder Verunreinigungen auf der Festkörperoberfläche in der Gestalt der UPS-Spektren unmittelbar bemerkbar. Für UPS-Untersuchungen der physikalischen Vorgänge in dem massiven Festkörper ist daher eine atomar saubere Oberfläche nötig.

Ein reaktives (Alkali-)Metall beispielsweise, das einen Oberflächenhaftkoeffizient von etwa $S = 1$ hat, wird im Vakuum mit einer Restgasatmosphäre bei einem Druck von $p = 10^{-9}$ mbar in einer Zeit von weniger als dreißig Minuten mit einer Bedeckung von einer atomaren Monolage verunreinigt sein [54]. Dieses Beispiel soll verdeutlichen, dass für die UV-Photoelektronenspektroskopie hohe Ansprüche an die Vakuumumgebung und an das Präparationsverfahren zu stellen sind. Eine sorgfältige und reproduzierbare Präparation der Oberfläche ist daher unumgänglich.

Für die spektroskopischen Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurden zum einen dünne, polykristalline Metallfilme auf einem nichtmetallischen Substrat innerhalb der UPS-Vakuumanlage hergestellt. Die Details des Herstellungsverfahrens dieser dünnen Filme werden in Abschnitt 4.2 dieses Kapitels vorgestellt. Alternativ dazu wurde ein gezüchteter Metall-Einkristall als Probe verwendet. Gegenüber einem polykristallinen Material hat der Einkristall eine höhere Symmetrie, wodurch eine In-situ-Analyse der Qualität der Oberflächenbeschaffenheit erleichtert wird. Die Beseitigung der Verunreinigungen auf dieser Oberfläche innerhalb der UHV-Kammer stellen neben der Herstellung der dünnen Filme das zweite Präparationsverfahren dar, das in den folgenden Abschnitten beschrieben wird.

4.1 Präparation eines Pd-Einkristalls

Nach dem Einschleusen des kommerziell verfügbaren Einkristalls in die Vakuumkammer des Spektrometers ist davon auszugehen, dass die Oberfläche mit Molekülen aus der Luft stark kontaminiert ist. Verwendet wurde Palladium (Pd) mit einer in $[111]$ -Richtung orientierten Oberfläche. Durch Heizen des Kristalls kann ein großer Teil der Kontaminationen beseitigt werden. Dennoch müssen vor einer photoemissionsspektroskopischen Untersuchung mit dieser Probe die restlichen Verunreinigungen durch adsorbierte und in die ersten Monolagen (ML) der Oberfläche hinein diffundierte Teilchen beseitigt werden. Dies geschieht durch Beschuss mit ionisierten Edelgas-Atomen. Für dieses präparative Standardverfahren hat sich in der Oberflächenphysik die englische Bezeichnung Sputtern¹ etabliert.

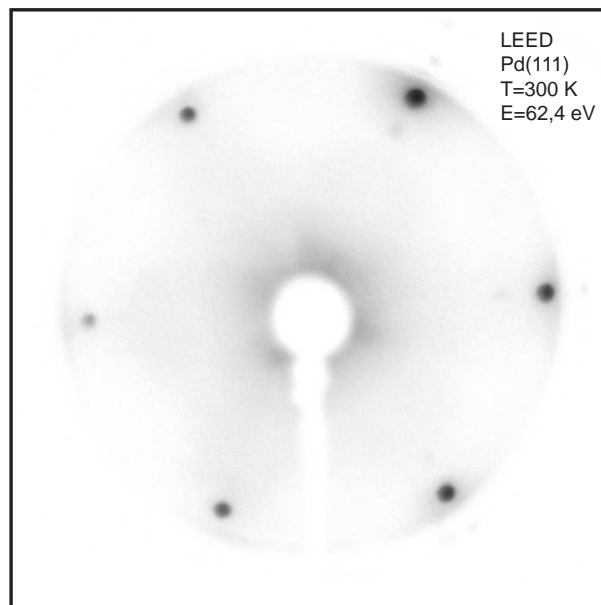


Abbildung 4.1: Aufnahme des LEED-Schirmes bei Betrachtung einer sauber präparierten Pd(111)-Oberfläche bei Raumtemperatur. Die Elektronenenergie betrug 62,4 eV. Der Schatten in der Bildmitte entstammt der Elektronenkanone. Die Aufnahme wurde nachträglich invertiert, so dass die konstruktiven Elektroneninterferenzen hier als dunkle Punkte zu sehen sind.

Durch den Ionenbeschuss wird die Metalloberfläche allerdings auf atomarer Größenskala beschädigt: es bilden sich Krater, Stufen und Fehlstellen. Um die räumliche Dichte solcher Defekte zu reduzieren, wird die Metallprobe wiederum geheizt. Somit gehört zu einem Reinigungszyklus dieses Präparationsverfahrens ein Sputter-Vorgang und ein anschließender Heiz-Vorgang. Sowohl die Anzahl als auch die Dauer dieser Reinigungszyklen sind materialabhängig und sind daher wie eine Reinigungsrezeptur anzuwenden [49, 72].

¹Zerstäuben, engl. to sputter.

Die Präparation der einkristallinen Oberfläche mit einem Durchmesser von 12 mm und einer Dicke von 2,5 mm besteht aus mehreren Reinigungszyklen. In jedem Zyklus wird die Probe unter einer Argon-Atmosphäre in der UHV-Anlage bei $5 \cdot 10^{-6}$ mbar zunächst 10 Minuten mit Argon-Ionen beschossen, deren kinetische Energie 0,8 keV beträgt. Der Emissionsstrom der Sputter-Kanone beträgt 10 mA. Anschließend wird die Probe 10 Minuten auf eine Temperatur von 650° C geheizt. Im Anschluss an drei solcher Sputter-/Heizzyklen erfolgt ein 5-minütiges Heizen der Probe auf 550° C, nachdem zuvor molekularer Sauerstoff bei einem Partialdruck von $5 \cdot 10^{-8}$ mbar in der Vakuumkammer an die Probe angelagert wurde. Durch die dosierte Sauerstoffadsorption werden im Palladium implantierte Kohlenstoffatome gebunden und somit aus der Probe entfernt. Ein abschließendes 5-minütiges Heizen der Probe bei abermals 650° C dient dem Ausheilen der beim Ionenbeschuss verursachten Schäden auf der Probenoberfläche.

Die Überwachung der Partialdrücke erfolgte mit dem Quadrupol-Massenspektrometer (QMS). Die Temperatur der Probe konnte mit einem Thermoelement am Probenhalter im Vakuum überwacht werden, dessen Leitung durch eine Vakuumdurchführung außerhalb der Anlage an ein Thermometer angeschlossen werden konnte. Darüber hinaus bestand an dem hierbei verwendeten Probenmanipulator die Möglichkeit, die Probe für die experimentelle Untersuchung von Adsorbatsystemen durch eine Zuleitung für flüssigen Stickstoff im Vakuum zu kühlen. Die Präparation der Probe konnte durch Beugung langsamer Elektronen (LEED, $E_{kin} = 62,4$ eV) überwacht werden. Zur weiteren Kontrolle der Oberflächenbeschaffenheit stand im Hinblick auf den Grad ihrer Kontamination darüber hinaus ein Auger-Elektronen-Spektrometer (AES) zur Verfügung.

4.2 Präparation dünner Metallfilme durch Beschichtung

Die Herstellung dünner Metallfilme erfolgt durch physikalische Gasphasenabscheidung (engl. **Physical Vapour Deposition**, PVD) des Metaldampfes auf einem geeigneten Substrat. Die Präparation der Substrate wird im nächsten Abschnitt beschrieben. Die Beschichtung der Substrate erfolgt mit einem Elektronenstrahlverdampfer, bei dem das zu verdampfende Material in einem Graphit-Tiegel erhitzt wird. Eine schematische Darstellung des Verdampfers ist in Abbildung 4.2 zu sehen. Er befindet sich gemäß Abbildung 3.4 auf Seite 42 in einem UHV-Verdampfermodul direkt an der UPS-Kammer. Das Heizen des Schmelztiegels im Verdampfer erfolgt durch Beschuss mit hochenergetischen Elektronen. Sie entstammen einem Wolfram-Filament ($\varnothing 0,15$ mm) und werden von dort zu einem zylinder-spiralförmigen Käfig aus Molybdän-Draht ($\varnothing 0,5$ mm) beschleunigt, der auf einem elektrostatischen Potenzial von +1 kV liegt. Der Käfig ist zugleich Halterung für den Tiegel, der durch den Elektronenbeschuss auf eine Temperatur von etwa 1.000 °C erhitzt wird, wodurch das metallische Material in dem Tiegel verdampft. Zur Wärmeabfuhr befinden sich Tiegel und Filament auf einem Aluminiumsockel, der mit einem wassergekühlten Kupfergehäuse verbunden ist.

Zur Kontrolle der Verdampfungsrate befinden sich außerhalb des Gehäuses ein mechanischer Verschluss (engl. Shutter, vgl. Abb. 4.2) und eine Schwingquarzwage². Der gesamte Verdampfer ist mit allen Durchführungen auf einem CF-35-Vakuumflansch montiert und muss zum Befüllen von dem Verdampfermodul der UHV-Anlage entfernt werden.

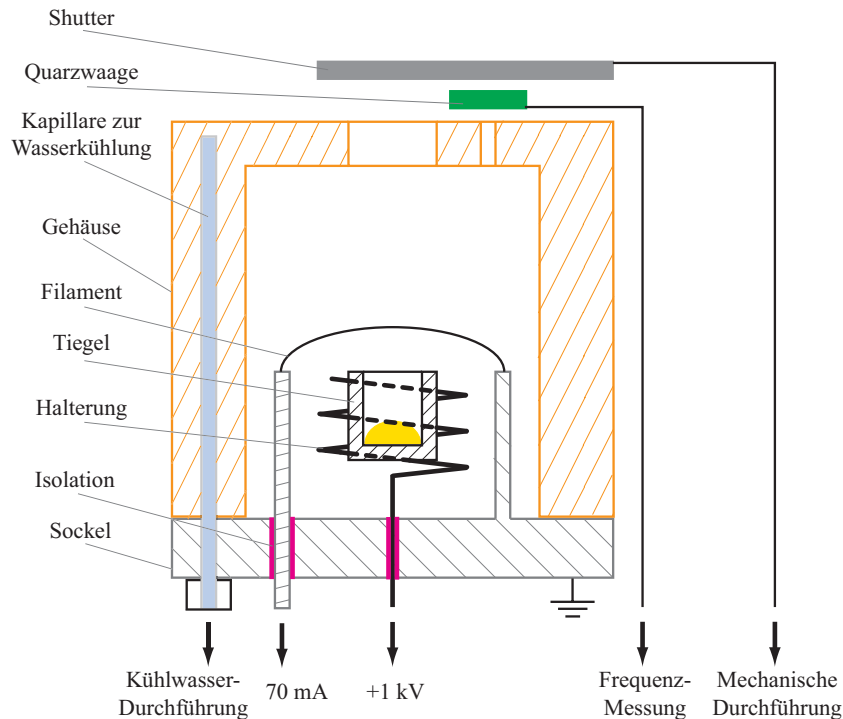


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung eines Längsschnitts durch den zylindersymmetrischen Korpus des Verdampfers für die PVD. Das zu beschichtende Substrat befindet sich oberhalb des Shutters vor der großen Öffnung des Verdampfergehäuses.

Präparation des Silizium-Substrates

Als Substrat für die dünnen Metallfilme wurden 0,2 mm dicke Silizium-Kristalle (Si) mit den Abmessungen $20 \times 4 \text{ mm}^2$ verwendet. Sie haben eine n-Dotierung und die Oberfläche hat eine [111]-Orientierung³. Die 4"-Si(111)-Waverscheiben wurden vom

²Bei der Schwingquarzwage handelt es sich um einen schwingenden Quarzkristall, dessen Schwingungsfrequenz sich infolge der Beschichtung ändert [83]. Die gemessene Frequenzänderung ist proportional zur aufgedampften Schichtdicke.

³Durch die Verwendung eines Festkörpers mit einer bestimmten Kristallorientierung als Beschichtungssubstrat ist es technisch möglich, mit dem Elektronenstrahlverdampfer auch epitaktisch gewachsene Filme zu erzeugen. Das entsprechende Verfahren wird Molekularstrahlepitaxie genannt (engl. **M**olecular **B**eam **E**pitaxy, MBE). Da aber die für die experimentellen Untersuchungen verwendeten Gold- und Silberfilme nur bei einer Schichtdicke von wenigen Monolagen epitaktisch auf den orientierten Silizium-Substraten

Hersteller⁴ bereits in die angegebenen Probenmaße geschnitten.

Zur Herstellung einer wohldefinierten und reproduzierbaren Oberfläche, auf der die Metallschicht später deponiert werden soll, muss das Si(111)-Substrat in zwei Schritten präpariert werden: Zunächst wird der Photolack mit einem Lösungsmittel (Aceton) von dem Silizium entfernt. Lösungsmittelrückstände werden mit Alkohol beseitigt. Anschließend wird die äußere Oxidschicht, mit der das Silizium passiviert ist, im Vakuum entfernt. Dazu wird das Substrat mit dem Transfersystem in die UHV-Anlage eingeschleust. Bei einer anliegenden Spannung von -100 V wird nach dem Transfer bei einem Strom von 8 A die Probe für 10 Sekunden auf 1.200 °C geheizt⁵. Die Überwachung der Temperatur erfolgt außerhalb des Vakuums mit einem IR-Pyrometer. Beim Heizen wird die Oxidschicht desorbiert, so dass eine reine Si(111)-Oberfläche zurückbleibt. Über den Erfolg der Methode gibt eine LEED-Untersuchung Aufschluss. Sie sollte das zu erwartende hexagonale Beugungsbild liefern.

Für die UPS-Untersuchungen, die in Kapitel 6 und 7 vorgestellt werden, wurden sowohl Silber- als auch Goldfilme hergestellt. Beide Metalle sind wenig reaktiv, so dass eine präparierte Probe im UHV über einen Zeitraum von etlichen Stunden ihre Oberflächen-Eigenschaften beibehält. Die Schichtdickenvermessung und -kalibration, die beispielhaft für Goldfilme anhand einer gefertigten Probe erfolgte, wird in den folgenden Abschnitten vorgestellt.

Schichtdickenkalibrierung

Die Ratenkalibration des Verdampfers erfolgte extern in einem Pumpstand der Firma PFEIFFER VAKUUM. Dort befindet sich im Abstand $a = 420\text{ mm}$ zum Tiegel des Verdampfers eine zweite, bereits kalibrierte Schwingquarzwage, deren Quarz mit einer Frequenz f von knapp 10 MHz schwingt. Bei einem Filamentstrom von $I_F = 3\text{ A}$ (Spannung am Filament: $U_F = -5\text{ V}$) und einem Tiegelpotenzial von $U_{Tiegel} = +1\text{ kV}$ fließt zwischen Tiegel-Halterung und Filament ein Emissionsstrom von etwa $I_E = 70\text{ mA}$, wodurch eine Heizleistung von $P_H = 70\text{ W}$ resultiert. Da innerhalb eines sinnvollen Betriebsbereiches diese Leistung zur Verdampfungsrate proportional ist, dient der gemessene Emissionsstrom als Monitor für diese Rate [70].

Bei der Herstellung eines Goldfilms (Au), wie er im Kontext dieser Arbeit in den experimentellen Kapiteln 6 und 7 untersucht wird, entsteht bei dieser Heizleistung und bei einer Verstimmung der Frequenz der kalibrierten Schwingquarzwage um etwa $\Delta f = 500\text{ Hz}$ nach 5-minütigem Betrieb des Verdampfers im Referenzabstand a ein

aufwachsen, wurde für das vakuumbasierte Beschichtungsverfahren die allgemeinere Bezeichnung PVD gewählt.

⁴Fa. HOLM SILICIUM GmbH & Co. KG, Tann.

⁵Je nach Dotierung muss vorher zur Überwindung der Halbleiterbandlücke bei einer höheren Spannung von einigen hundert V und bei einem sehr geringen Strom das Silizium zunächst 'gezündet' werden.

Goldfilm mit einer Schichtdicke von $d_{5min} = 1,2 \text{ nm}$. Die Kenntnis des im experimentellen Aufbau gegebenen Abstandes $b = 320 \text{ mm}$ zwischen Tiegel und Substrat liefert nach dem Abstandsquadrat-Gesetz einen geometrischen Korrekturfaktor K

$$K := \left(\frac{a}{b}\right)^2 = \left(\frac{423 \text{ mm}}{323 \text{ mm}}\right)^2 \cong 1,7. \quad (4.1)$$

Die im Experiment tatsächlich aufgebraachte Goldschicht $d_{5min}^{(exp)}$ bei 5-minütiger Betriebsdauer und bei 70 W Heizleistung beträgt demnach $d_{5min}^{(exp)} = d_{5min} \cdot K = 1,2 \text{ nm} \cdot 1,7 = 2,0 \text{ nm}$. Die Herstellung einer 20 nm dicken Schicht, wie sie gemäß Abbildung 4.5 auf Seite 64 rasterkraftmikroskopisch vermessen wurde, erfordert demnach eine Bedampfungszeit von 50 Minuten bei konstanter Leistung von 70 W.

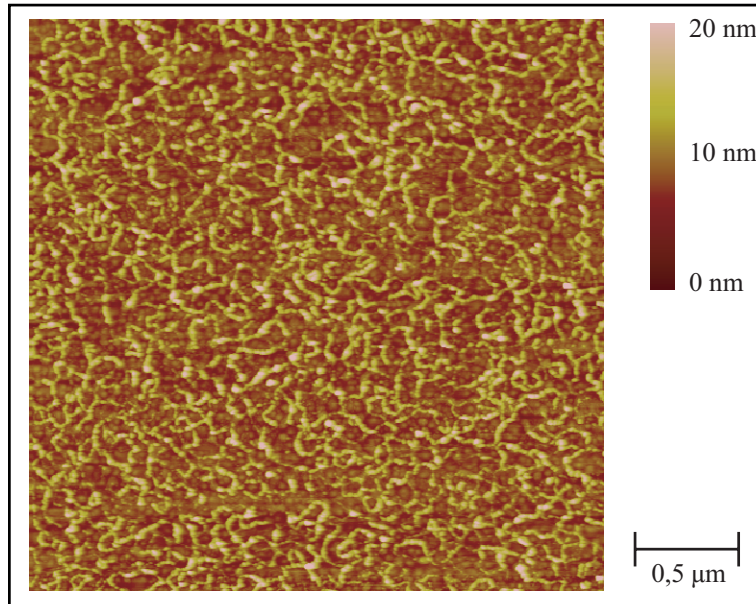


Abbildung 4.3: Rasterkraftmikroskopische Untersuchung eines geschlossenen Goldfilms auf einem Si(111)-Substrat. Im Bild zu sehen ist die zweidimensionale Höhenstruktur des zuvor aufgewachsenen Films in einem Betrachtungsfeld der Größe $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}^2$. Die in der Abbildung rechts zu sehende Farbskala liefert die lokale Höheninformation, die im berührungslosen Betrieb des Mikroskops vermessen wurde.

Schichtdickenvermessung dünner Metallfilme

Zur experimentellen Vermessung der Schichtdicke der aufgedampften Metallfilme wurde ein Goldfilm in einem Rasterkraftmikroskop (engl. **A**tomic **F**orce **M**icroscope, AFM) der Firma VEECO⁶ untersucht. Sämtliche AFM-Bilder sind im berührungslosen Betrieb des Mikroskops entstanden, bei der eine Änderung der Schwingungsamplitude der Sondenspitze infolge ihrer (berührungsfreien) Wechselwirkung mit den Oberflächenatomen registriert wird. Abbildung 4.3 zeigt exemplarisch einen Ausschnitt der untersuchten Goldoberfläche, wie sie in Kapitel 6 und 7 dieser Arbeit verwendet werden. Die räumliche Ausdehnung des mikroskopisch untersuchten Bereiches beträgt $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}^2$.

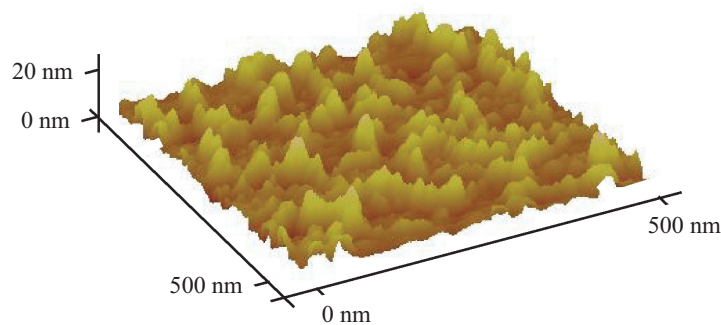


Abbildung 4.4: Dreidimensionale Darstellung eines Ausschnitts des AFM-Bildes aus Abbildung 4.3. Die Oberfläche des Goldfilms ist auf einer Skala von einigen 10 nm stark strukturiert.

Die Auswertung der AFM-Daten liefert neben der vermessenen Schichtdicke zwei weitere wesentliche Informationen: Zum einen sind die präparierten Goldfilme geschlossen. Es gibt demnach keine Stellen auf der Probenoberfläche, wo die Goldschicht eine Lücke aufweist und das Substrat dadurch sichtbar würde. Dieser Sachverhalt ist für die UPS-Untersuchungen insofern von Bedeutung, als die photoemittierten Elektronen ausschließlich aus dem hinreichend dicken (geschlossenen) Metallfilm stammen sollten und nicht aus dem Substrat.

Zum anderen kann aus den AFM-Bildern eine Aussage über das Höhenprofil der Goldfilme gemacht werden. Bei der Auswertung der Profildaten wurde die rms-Rauigkeit⁷ der Oberfläche bereits digital geglättet. In Abbildung 4.4 ist jedoch deutlich zu erkennen, dass die Morphologie der Goldoberfläche Unterschiede im Höhenprofil von bis zu 10 nm aufweist. Die Goldoberfläche ist also auf einer Skala von einigen 10 nm sehr stark strukturiert und sehr rau.

⁶Verwendet wurde das Modell 'Dimension 3100'. Zur Auswertung der Bilddaten wurde die Software NanoScope, Version 6.13R1 verwendet.

⁷Mit rms-Rauigkeit wird die Standardabweichung der vertikalen Höhenmesswerte der gerasterten Bildpunkte bezeichnet.

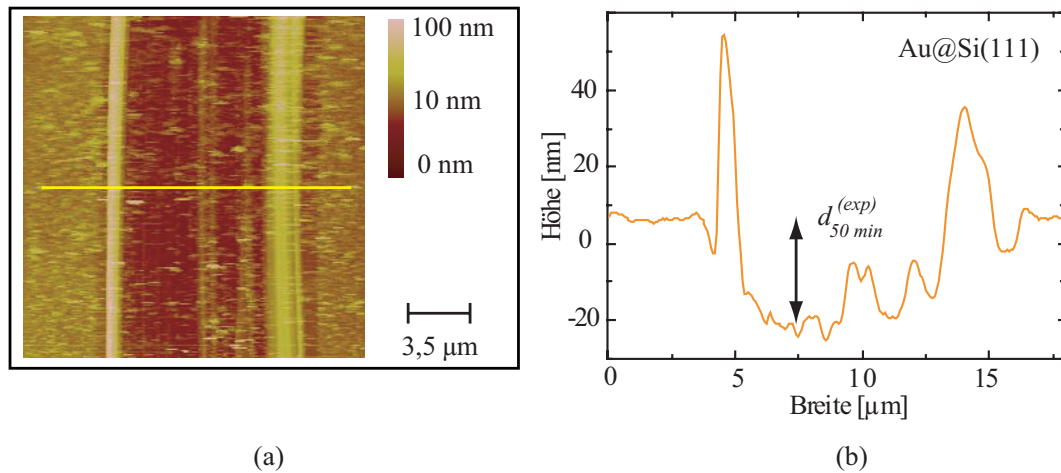


Abbildung 4.5: Schichtdickenanalyse: (a): AFM-Bild einer nachträglich mechanisch modifizierten Au-Schicht auf Si(111). Ein Höhenprofil entlang der horizontalen Markierung (gelb) ist in (b) zu sehen. Nebenstehende Farbskala liefert die Höheninformationen. Die mittlere Schichtdicke nach 50-minütigem Bedampfen beträgt demnach $d_{50 \text{ min}}^{(exp)} \approx 20 \text{ nm}$.

Zur experimentellen Überprüfung der Schichtdicke der gewachsenen Goldfilme wurde an einer beliebigen Stelle auf dem Substrat der Metallfilm mechanisch entfernt. Die anschließende rasterkraftmikroskopische Untersuchung dieser bearbeiteten Stelle ist in Abbildung 4.5 (a) dargestellt und Abbildung 4.5 (b) zeigt ein Höhenprofil entlang der horizontalen gelben Markierung in Abbildung 4.5 (a). Die Auswertung dieses Profils ergab eine mittlere Schichtdicke von etwa 20 nm. Der starke Anstieg in dem Höhenprofil an den Rändern der Filmkanten ist auf eine Verschiebung der Goldatome infolge der mechanischen Bearbeitung der Metallschicht zurückzuführen.

Austrittsarfsänderung dünner Metallfilme

Der Umstand, dass die Austrittsarbeit eines dünnen Metallfilms gegenüber der des massiven Metalls vermindert ist [55], hat für die Photoemissionsspektroskopie, wie sie in Abschnitt 6.1 dieser Arbeit eingesetzt wird, eine besondere Bedeutung. So hat massives Gold beispielsweise eine Austrittsarbeit von 4,9..5,4 eV [26, 67]. Die dritte Harmonische der Laserimpulse, die eine Energie von 4,65 eV besitzt, kann demnach - in einem Ein-Photonen-Prozess - keine Photoelektronen aus massiven Gold erzeugen⁸. Anders hingegen ist dies bei einer dünnen Goldschicht, deren Dicke einige 10 nm beträgt. Hier wurden verminderte Austrittsarbeiten von bis zu 3,8 eV gemessen [95].

Die Vermessung der Austrittsarfsverminderung in Abhängigkeit geringer werdender Filmdicken ist exemplarisch in Abbildung 4.6 dargestellt, wo die Photoemissionsspektren zweier Goldfilme unterschiedlicher Dicke zu sehen sind. Aus der Änderung der Breite der

⁸Gemäß [53] hat ein polykristalliner Goldfilm bei Raumtemperatur eine Austrittsarbeit von 5,1 eV.

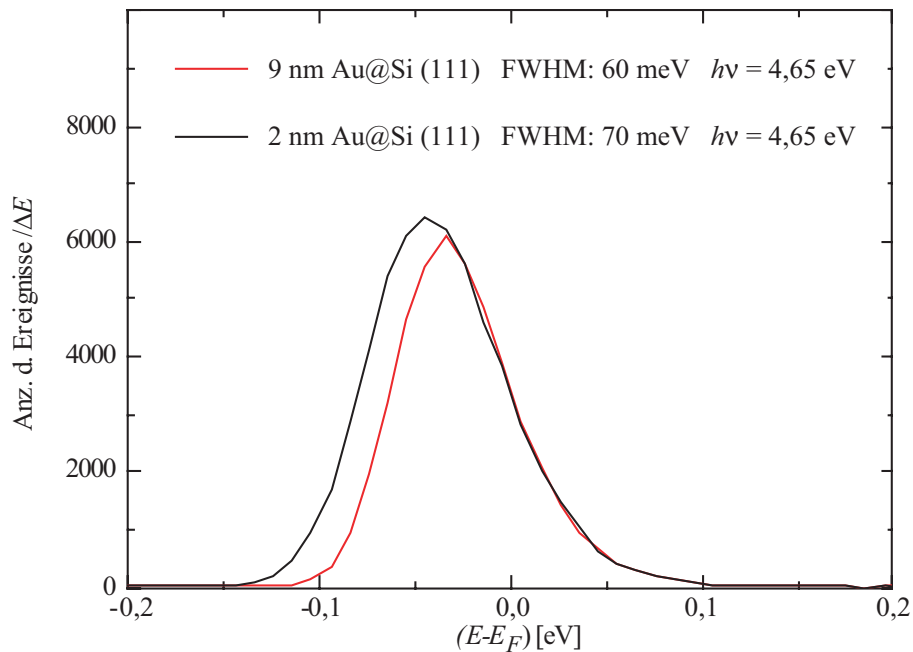


Abbildung 4.6: Photoemissionsspektren dünner Goldfilme auf Si(111) bei Anregung mit der dritten Harmonischen. Die Schichtdicken der Goldfilme betrugen 2 nm (schwarz) und 9 nm (rot).

beiden Spektren um etwa 10 meV folgt, dass die Austrittsarbeit des dickeren Goldfilms um den selben Betrag höher sein muss als die des dünneren Films. Die Verminderung der Austrittsarbeit dünner Filme gegenüber der des massiven Materials ermöglicht zur Anregung photoemittierter Elektronen den Einsatz der dritten Harmonischen anstatt höherer Ordnungen. Der Vorteil der niedrigen Ordnung ist, dass sie gemäß Kapitel 3.1 mit weniger Aufwand und höherer Effizienz erzeugt werden kann.

Kapitel 5

Raumladungseffekte

Durch die Verwendung ultrakurzer Laserimpulse bei der Photoelektronenspektroskopie werden die Elektronen innerhalb kürzester Zeit erzeugt. Werden dabei pro Laserimpuls mehrere Elektronen freigesetzt, so entfernen sich diese als Elektronenwolke oder -paket von der Oberfläche. Da die Elektronen sich aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung innerhalb eines solchen propagierenden Elektronenpaketes untereinander abstoßen, kann es zu einer Verbreiterung der Verteilung der kinetischen Energien der Elektronen innerhalb eines solchen Paketes kommen. Diese ladungsbedingte Veränderung des Elektronenpaketes wird als Raumladungseffekt bezeichnet [38, 75, 81] und inwieweit der Effekt zu einer Verfälschung eines Photoemissionsspektrums führen kann, soll in diesem Kapitel näher untersucht werden.

Aufgrund der Beschränkung der Detektionseffizienz durch den Akzeptanzkegel des Detektors des Photoelektronenspektrometers, auf die bereits in Abschnitt 3.3 Bezug genommen wurde, werden mehr Photoelektronen durch den Laserimpuls erzeugt, als von dem Detektor eingesammelt werden. Setzt man darüber hinaus einen großzügigeren Messfehler von mehr als nur 1% voraus, wodurch sich die Beschränkungen aufgrund der Zählstatistik gemäß Abschnitt 3.3 ändern, so kann gegebenenfalls von einer Erzeugung eines Elektronenpaketes mit mehreren Elektronen pro Laserimpuls ausgegangen werden. Es soll nun insbesondere die Frage beantwortet werden, über wie viele Elektronen ein solches Elektronenpaket maximal verfügen darf, ohne dass eine nennenswerte Verfälschung eines Emissionsspektrums zu erwarten sein wird. Dazu wurde die Generation und Propagation eines Elektronenpaketes numerisch simuliert. Die Details und Ergebnisse dieser Simulation werden im nächsten Abschnitt dieses Kapitels vorgestellt. Photoelektronen, die infolge der Coulomb-Abstoßung bereits emittierter Elektronen wieder in die Oberfläche zurückbefördert werden [81], bleiben in dieser Simulation unberücksichtigt. Bei der Photoemissionsspektroskopie hat dieser Effekt sicher einen Einfluss auf die Elektronenausbeute. Bei negativ vorgespannten Proben, wie sie in dem experimentellen Teil dieser Arbeit ausschließlich verwendet werden, wird dieser Effekt aber kompensiert, was seine Vernachlässigung hier rechtfertigen soll.

Simulation der Propagation eines Elektronenpaketes

Bei der Erzeugung mehrerer Elektronen pro absorbiertem Laserimpuls, bewegen sie sich als Elektronenpaket von der Oberfläche weg. Zur vollständigen Beschreibung der Dynamik aller photoemittierten Elektronen bei ihrer Drift zum Detektor müssen infolge der Coulomb-Wechselwirkung abstoßende Kräfte der Ladungsträger untereinander berücksichtigt werden. Für die hier vorgestellten Simulationen wurde MATLAB verwendet, eine kommerzielle mathematische Software¹. Der Quellcode der hauptsächlich verwendeten Prozeduren ist in Anhang A zu finden.

Die Simulationsroutine ist in drei Prozeduren gegliedert. Zunächst wird ein virtuelles Elektronenpaket mit N Elektronen erzeugt, die über eine vorgegebene Anfangsenergieverteilung verfügen. Im zweiten Schritt werden die newtonschen Bewegungsgleichungen für diese Ladungsträger numerisch gelöst und im letzten Schritt wird die Standardabweichung der Verteilung der kinetischen Energien aller Elektronen als Funktion der Elektronenanzahl N graphisch dargestellt. Die einzelnen Schritte sollen nun im folgenden detailliert beschrieben werden.

Erzeugung des Elektronenpaketes

Die N Elektronen werden innerhalb der Abmessungen $1,3 \times 1,3 \text{ mm}^2 \times 20 \mu\text{m}$ zufällig verteilt, man erhält $3N$ räumliche Koordinaten. Diese Abmessungen resultieren zum einen aus dem Querschnitt des anregenden Laserimpulses. Er beträgt gemäß den Angaben in Kapitel 3, Abschnitt 3.1 etwa $1,3 \text{ mm}$ (FWHM). Zum anderen ergibt sich die Dimension des Elektronenpaketes in Propagationsrichtung z aus der Flugstrecke der Elektronen während der Laserimpulsdauer. Gemäß Abschnitt 2.2.1 soll hier von einer Dauer von 100 fs ausgegangen werden, was einer räumlichen Ausdehnung von etwa $20 \mu\text{m}$ entspricht.

Um eine zu starke Coulomb-Abstoßung der Elektronen infolge eines zu geringen Abstandes zum nächsten Nachbarn zu vermeiden, wird die zufällig erzeugte Anfangsverteilung mit einem quasizufälligen Algorithmus überarbeitet. Verwendet wurde die so genannte Hammersley-Sequenz, ein stochastisches Werkzeug zur Homogenisierung von Punktmengen [48]. So ist die Elektronenverteilung zwar weiterhin zufällig, aber mit der Randbedingung, dass die Elektronen im Mittel größtmöglichen Abstand zu ihren nächsten Nachbarn haben. Abbildung 5.1 zeigt exemplarisch die zufällig erzeugten x -, y - und z -Anfangspositionen von 100 Elektronen eines Paketes mit den oben beschriebenen Abmessungen.

¹Verwendet wurde Version 6.5 für WINDOWS-Betriebssysteme. MATLAB ist eingetragenes Warenzeichen der Fa. THE MATHWORKS, Inc. [94].

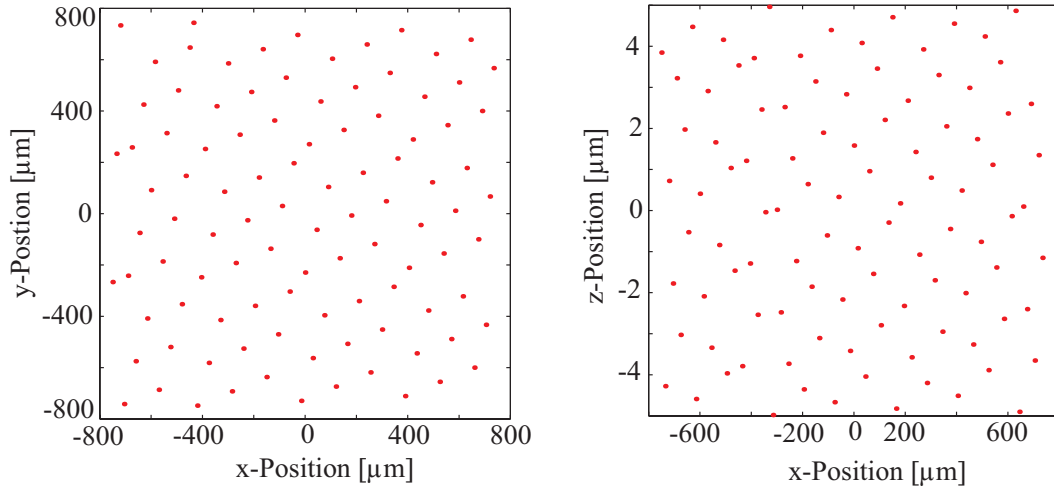


Abbildung 5.1: Darstellung der absoluten räumlichen Anfangsverteilung der 100 Elektronen innerhalb des Elektronenpaketes mit den Abmessungen $1,3 \times 1,3 \text{ mm}^2 \times 20 \text{ μm}$.

Propagation des Elektronenpaketes

Zusätzlich zu den $3N$ Koordinaten erhalten die Elektronen $3N$ Anfangsgeschwindigkeiten. In Propagationsrichtung z soll die Anfangsgeschwindigkeit aller Elektronen etwa $v_0 = 0,6 \cdot 10^6 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ betragen, gleichbedeutend mit einer kinetischen Anfangsenergie von $E_0 = 1 \text{ eV}$. Dies entspricht insofern den experimentellen Gegebenheiten, als ein photoemittiertes Elektron eines Metalls je nach angelegter Vorspannung und je nach Photonenenergie eine maximale kinetische Energie von einigen eV besitzt.

Die Bewegung der N Elektronen wird durch $3N$ gekoppelte, gewöhnliche Differentialgleichungen beschrieben. Auf das Elektron i mit $i \in \{1, \dots, N\}$ wirkt die repulsive Coulomb-Kraft $\vec{\mathcal{F}}_i$ der $N - 1$ anderen Elektronen, die sich in einem Abstand r zueinander in dem Elektronenpaket aufhalten:

$$m_e \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \vec{\mathcal{F}}_i = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{n \neq i}^N \frac{\vec{r}_n - \vec{r}_i}{|\vec{r}_n - \vec{r}_i|^3}, \quad (5.1)$$

wobei ϵ_0 die Vakuum-Dielektrizitätskonstante, e die Elementarladung und m_e die Ruhemasse des Elektrons ist. Zu den kinetischen Energien der Elektronen gelangt man nun durch Integration der Gleichungen 5.1 über die gesamte Flugzeit t des Elektronenpaketes. Sie wird durch die Flugstrecke² von 30 cm und den Anfangsgeschwindigkeiten v_0 der Elektronen festgelegt. Ein auf dem Runge-Kutta-Verfahren basierender numerischer

²Im Experiment ist eine Flugstrecke von 30,88 cm gegeben. Dies hat aber auf die wesentlichen Resultate der Simulationen insofern keinen nennenswerten Einfluss, als gemäß [89] der überwiegende Beitrag zur Raumladungsverbreiterung innerhalb der ersten 10 ns der Propagation stattfindet, also etwa innerhalb der ersten 10 mm der Gesamtflugstrecke.

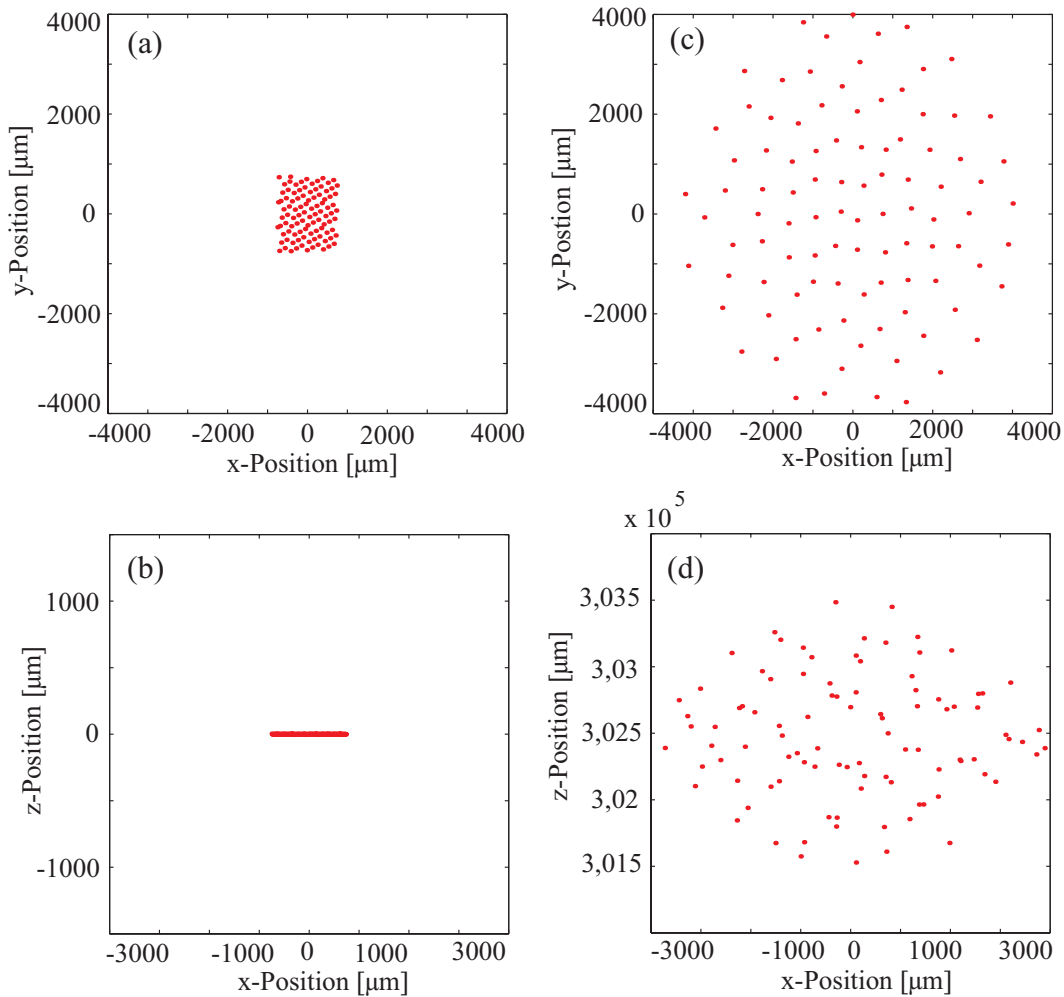


Abbildung 5.2: Darstellung der absoluten räumlichen Verteilung der 100 Elektronen innerhalb des Elektronenpaketes am Anfang ((a) und (b)) und nach ihrer Propagation entlang einer Strecke von 30 cm Länge in z-Richtung ((c) und (d)).

Algorithmus zur Lösung des Differentialgleichungssystems steht bei MATLAB als Standardwerkzeug zur Verfügung³. In Abbildung 5.2 kann die absolute räumliche Verteilung der Elektronen nach einer Propagation von etwa 30 cm leicht mit der Anfangsverteilung verglichen werden. Das Aspektverhältnis der Darstellungen wurde bewusst so gewählt, dass deutlich zu erkennen ist, wie das Elektronenpaket infolge der gegenseitigen Abstoßung der Teilchen expandiert. In Ausbreitungsrichtung vergrößert sich das Paket um das 2.000-fache auf etwa 2 mm Länge, senkrecht dazu expandieren die Elektronen nur etwa um den Faktor 2,5.

³Zur Beschleunigung der Rechenzeit, die bei Elektronenpaketen mit einigen tausend Elektronen durchaus eine Woche und mehr betrug, wurde der MATLAB Solver ode23 (engl. **o**rdinary **d**ifferential **e**quation **s**olver) verwendet, der sich dem Runge-Kutta-Verfahren zweiter und dritter Ordnung bedient.

Der Vergleich mehrerer Simulationsergebnisse mit identischen Parametern führte zu der Einsicht, dass bei geringen Teilchenzahlen die Anfangsverteilung trotz der Homogenisierung einen Einfluss auf die Simulationsergebnisse hat. Dies hängt damit zusammen, dass der aus den zufällig vergebenen Koordinaten resultierende Abstand der Teilchen stärker variiert. Aus diesem Anlass wurde das Programm so konstruiert, dass es für geringe Teilchenzahlen die Berechnung der Breite der Geschwindigkeitsverteilungen mehrfach realisiert und aus den Ergebnissen anschließend den Mittelwert bestimmt.

Eine empirische Auswertung mehrerer Simulationsergebnisse mit variierten Parametern ergab, dass eine Elektronendichte von etwa $5 \cdot 10^6 \frac{1}{\text{cm}^3}$ hier als Schwelle für hohe Teilchenzahlen angesehen werden darf. In einem Paket mit den oben genannten Abmessungen entspricht das einer Teilchenzahl von etwa 100 Elektronen. Bei höheren Teilchenzahlen konnte nicht festgestellt werden, dass die Anfangsverteilung noch einen nennenswerten Einfluss auf die simulierte Energieverbreiterung hat. Für Teilchenzahlen oberhalb von 100 Elektronen wurde daher auf die Mittelwertbildung verzichtet.

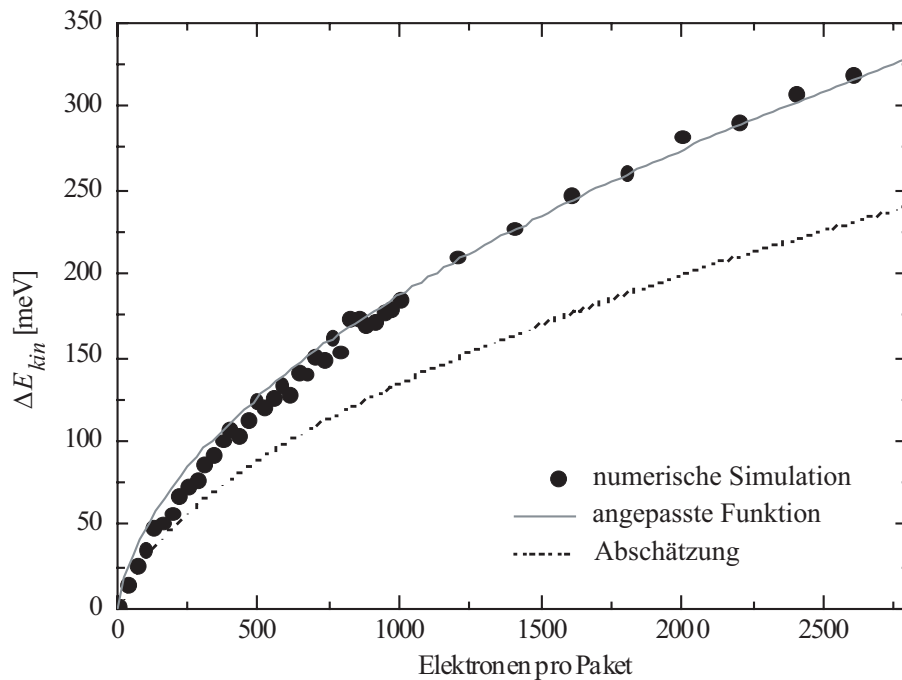


Abbildung 5.3: Breite der Verteilung der kinetischen Energien der Elektronen in Abhängigkeit der Teilchenzahl des Elektronenpaketes. Die angepasste Funktion (graue Linie) gehorcht der Gleichung $\Delta E = 6,5\sqrt{N}$. Aus einer theoretischen Abschätzung würde man erwarten, dass sich ein Zusammenhang gemäß $\Delta E = 5,3\sqrt{N}$ ergibt (gestrichelte Linie).

Darstellung der Ergebnisse

Abbildung 5.3 zeigt die Breite der Verteilung der kinetischen Energien aller N Elektronen nach ihrer Propagation entlang ihrer Driftstrecke in Abhängigkeit der variierten Teilchenzahl N . Als Maß für die Breite der Verteilung wird die Standardabweichung der Verteilung aller kinetischen Energien im propagierten Elektronenpaket ermittelt. Der Verlauf der dargestellten Kurve zeigt, dass zwischen der Teilchenzahl und der Energieverbreiterung eine Wurzelabhängigkeit besteht. Die angepasste Funktion (graue Kurve in Abb. 5.3) gehorcht der Gleichung

$$\Delta E = C\sqrt{N}. \quad (5.2)$$

Die qualitative Wurzelabhängigkeit der Energieverbreiterung von der Teilchenzahl lässt sich leicht zeigen. Für die Geschwindigkeit v eines nichtrelativistischen Elektrons mit der Ruhemasse m_e und der Energie E gilt:

$$\frac{dE}{dv} = m_e v. \quad (5.3)$$

Man erhält für die energetische Bandbreite ΔE

$$\Delta E = m_e v_0 \Delta v = m_e v_0 \frac{dz}{dt}, \quad (5.4)$$

wobei $v_0 = \sqrt{\frac{2E_0}{m_e}}$ die Anfangsgeschwindigkeit des Elektrons ist. Gemäß [75] ist die Geschwindigkeit in Ausbreitungsrichtung z gegeben durch

$$\frac{dz}{dt} = \sqrt{\frac{2V}{m_e}}, \quad (5.5)$$

wobei V das Potenzial der Ladungsverteilung ist. Sind die Elektronen beispielsweise in dem Volumen einer zylindrischen Scheibe mit Radius r_0 gleichmäßig verteilt, so spürt gemäß [46] ein Elektron im Zentrum dieser Scheibe das Potenzial

$$V_{zyl} = \frac{e^2 N}{2\epsilon_0 \pi r_0}. \quad (5.6)$$

Mit Gleichung 5.4 folgt somit folgende Abschätzung für die energetische Bandbreite:

$$\Delta E = \sqrt{\frac{2E_0 e^2}{\epsilon_0 \pi r_0}} N =: C_{theor} \sqrt{N}. \quad (5.7)$$

Mit den Werten für die Anfangsenergie E_0 und der korrigierten Abmessung des Elektronenpaketes von $r_0^{(kor)} = 0,41$ mm ergibt sich für die berechnete Konstante etwa $C_{theor} = 5,3$.

Die Korrektur der Abmessung der Scheibe r_0 ergibt sich dabei aus folgender Überlegung: Die in Gleichung 5.7 zugrundeliegende Zylindersymmetrie genügt den simulierten Abläufen nur in einfacher Näherung. Das Potenzial aus Gleichung 5.6 berücksichtigt nur diejenigen Elektronen, die sich auf der Zylinderachse aufhalten, nicht jedoch die Beiträge auf die Elektronen, die sich in dem restlichen Volumen des Paketes aufhalten. Es erscheint daher zweckmäßig, in Gleichung 5.6 die Abmessungen des Paketes insofern korrigierend zu reduzieren, als ein realistisches Paket ein gaußförmiges Profil aufweist, welches eine volle 10%-Breite von $r_0 = 0,75$ mm hat. Dieser unkorrigierte Wert r_0 resultiert aus den Abmessungen einer Scheibe, deren Fläche mit der Grundfläche $A = 1,3 \times 1,3 \text{ mm}^2 =: \pi r_0^2$ des simulierten Quaders übereinstimmt. Die 50%-Breite (FWHM) dieses Gauß-Profiles beträgt demnach $r_0^{(kor)} = 0,41$ mm und soll als korrigierte Abmessung in den Potenzialterm eingehen.

Der entsprechende Graph ist in Abbildung 5.3 als gestrichelte Linie zu finden und weicht von der Funktion, die an die Simulationsergebnisse angepasst wurde (graue Kurve), lediglich um den Faktor 1,2 ab. Ursache für diese geringe Abweichung ist sicherlich die Beschreibung der Geometrie der Anfangsverteilung.

Schlussfolgerungen

Die Ergebnisse dieser numerischen Simulation eignen sich unter anderem dazu, Fragestellungen hinsichtlich des Raumladungseffektes bei propagierenden Elektronenpaketen oder -impulsen zu beantworten. In den hier verwendeten Routinen war aufgrund der Rechenzeit die Anzahl der Elektronen pro Impuls kleiner als 1.000.

Aus Abbildung 5.3 ist sehr gut zu erkennen, dass bei geringen Teilchenzahlen Verbreiterungen in der Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen von lediglich einigen wenigen meV zu erwarten sind. Mit den hier vorgestellten Rechnungen konnte gezeigt werden, dass erst ab Teilchenzahlen von etwa 300 Elektronen pro Paket die Verbreiterung Werte von etwa 50 meV und mehr annimmt. In diesem Fall könnte die geforderte Energieauflösung der Flugzeitspektren photoemittierter Elektronen von einigen wenigen 10 meV nicht mehr erfüllt werden, da die energetische Verbreiterung der Verteilung kinetischer Energien der Elektronen innerhalb eines Paketes ein Photoemissionsspektrum erheblich beeinflussen wird.

In den im Abschnitt 3.3 beschriebenen Überlegungen und Abschätzungen hinsichtlich der Zählstatistik (ab S. 50) und der Detektionseffizienz (ab S. 53) ist ein Elektronenpaket mit 300 Elektronen oder mehr experimentell kaum relevant. Dort wurde eine totzeitbedingte maximale Zählrate von $1.000 \frac{\text{Ereignisse}}{\text{s}}$ gefordert. Bei einer Wiederholrate des Lasers von 1 kHz und einer Detektionseffizienz von etwa 2,5% bedeutet das, dass ein Elektronenpaket bei seiner Erzeugung maximal über etwa 40 Elektronen verfügt, und dass pro Laserimpuls ein Elektron den Detektor erreicht. Bei derart kleinen Teilchenzahlen

pro Paket beträgt die raumladungsbedingte Verbreiterung der Energiespektren gerade einmal einige wenige meV. Insofern stellen die Anforderungen der Zählstatistik hier im Vergleich zu den Einflüssen des Raumladungseffektes die stärkere Beschränkung dar. Es muss aber an dieser Stelle erneut darauf hingewiesen werden, dass die Detektionseffizienz nur exemplarisch für bestimmte Elektronenenergien abgeschätzt wurde. Bei anderen experimentellen Gegebenheiten mag sie geringer sein, was bei konstanter Ereignisrate am Detektor die Anzahl der erzeugten Elektronen pro Paket erhöhen würde. Darüber hinaus würden geringere Anforderungen an den Messfehler die zulässige Ereignisrate am Detektor erhöhen, wodurch abermals mehr Elektronen pro Impuls erzeugt werden können. In beiden Fällen müsste erneut überprüft werden, inwieweit Raumladungseffekte dann zu einer Verfälschung der Spektren beitragen.

Da die mit den hier beschriebenen Raumladungseffekten zusammenhängende Energie auf einer Zeitskala von etwa einigen ps dissipiert [100], bedarf der deutlich längere Impulsabstand von 1 ms, wie er von der Laseranlage angeboten wird, hier keiner gesonderten Beachtung. Die Wiederholrate des Lasers von 1 kHz ist die Ursache dafür, dass die anregenden Laserimpulse vergleichbar stark sein sollten. Das heißt, die mittlere Intensität sollte im Bereich weniger $\frac{\text{GW}}{\text{cm}^2}$ sein. Bei deutlich geringerer Intensität wäre die Elektronenausbeute für die Photoemissionsspektroskopie mit ausreichender Auflösung und ausreichendem dynamischen Bereich zu gering. Würde die Wiederholrate der Laseranlage bei gleichbleibender Intensität reduziert, würde sich auch die Elektronenausbeute reduzieren, was letztlich eine unattraktive Verlängerung der Messzeit bedeutete. Würde in diesem Fall die Intensität der Impulse zur Kompensation dieser Messzeitverlängerung verstärkt, so würde dies die Elektronendichte pro Paket vermehren, was gleichzeitig die Wahrscheinlichkeit erhöht, durch Raumladungseffekte die Messergebnisse zu verfälschen. Umgekehrt erscheint eine Reduktion der Wiederholrate zur vollständigen Beseitigung von Raumladungseffekten aufgrund der Anforderungen an die Impulsintensität im Hinblick auf die Energiekonversion der Laserimpulse nicht ratsam. Die Wiederholrate von 1 kHz stellt somit einen brauchbaren Kompromiss dar zwischen maximaler Impulsenergie bei gleichzeitig maximaler Elektronenausbeute und möglichst geringen Störungen durch Raumladungseffekte.

Kapitel 6

UPS-Untersuchungen an Metalloberflächen

Mit dem in Kapitel 2.1 beschriebenen Lasersystem und der dahinter geschalteten optischen Frequenzvervielfachung stehen für die Photoemissionsspektroskopie ultrakurze Laserimpulse unterschiedlicher Photonenenergie zur Verfügung. Bei geringer Impulsintensität bedarf es zur Überwindung der Austrittsarbeit E_w der verwendeten Festkörperprobe einer minimalen Photonenenergie. Bei den Edelmetallen liegt diese im Bereich einiger eV, so dass die Energie der fundamentalen Laserimpulse von 1,55 eV zunächst zu höheren Energien konvertiert werden muss.

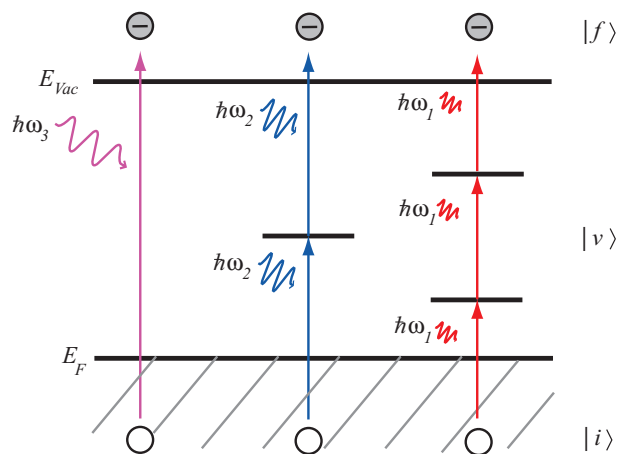


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung eines Ein-, Zwei- und Drei-Photonen-Photoemissions-Prozesses im metallischen Festkörper: Ein Elektron wird aus einem Grundzustand $|i\rangle$ unterhalb der Fermi-Energie E_F durch Absorption eines Photons der Energie $\hbar\omega_1$ in einen Kontinuumszustand $|f\rangle$ oberhalb des Vakuumniveaus E_{Vac} promoviert (links im Bild). Bei Mehrphotonenprozessen mit geringerer Energie $\hbar\omega_3 < \hbar\omega_2 < \hbar\omega_1$ geschieht dies über einen (virtuellen) Zwischenzustand $|v\rangle$ (mittig und rechts).

Ist die Intensität der Laserstrahlung deutlich höher, kommt es zu Zwei- oder Mehr-Photonenprozessen, bei denen gemäß Abbildung 6.1 simultan zwei oder mehrere Photonen absorbiert werden und ein Elektron der Metallprobe ins Vakuum promoviert werden kann. Bei ausreichender Intensität kann also bereits mit der fundamentalen Laserfrequenz Photoemission beobachtet werden.

In diesem Kapitel sollen nun die Photoemissionsprozesse mit ultrakurzen Laserimpulsen unterschiedlicher Wellenlänge analysiert werden. Das Verständnis der nicht-zeitaufgelösten oder statischen, laserinduzierten Ein- oder Mehr-Photonen-Photoemission ist für die zeitaufgelösten Untersuchungen, die im Anschluss an dieses Kapitel in Kapitel 7 vorgestellt werden, von sehr großer Bedeutung.

In dem ersten Abschnitt dieses Kapitels soll zunächst diejenige statische, laserinduzierte Photoemission beschrieben werden, die auf einem Ein-Photonen-Prozess basiert. In den folgenden Abschnitten werden dann Zwei- und Mehrphotonen-Prozesse untersucht.

6.1 Ein-Photonen-Photoemission (1PPE)

Die Verwendung unterschiedlicher Photonenenergien bei der Photoemissionsspektroskopie macht die Betrachtung unterschiedlicher physikalischer oder chemischer Fragestellungen möglich. Bei der Ein-Photonen-Photoemission ist nur die Abbildung eines begrenzten Ausschnitts der Verteilung der elektronischen Zustandsdichten möglich. Es sollen nun zunächst verschiedene Bereiche dieser Verteilung untersucht werden.

6.1.1 Heiße Valenzelektronen

Abbildung 6.3 auf Seite 78 zeigt ein Photoemissionsspektrum einer 20 nm dicken Goldschicht, die mit der dritten Harmonischen von 800 nm-Impulsen beleuchtet wurde. Die Photonenenergie der anregenden Impulse beträgt somit $3 \cdot 1,55 \text{ eV} = 4,65 \text{ eV}$. Die Herstellung des Goldfilms auf einem Si(111)-Substrat erfolgte nach dem in Kapitel 4.2 beschriebenen Verfahren. Die frequenzverdreifachten Impulse werden mit dem optischen Aufbau gemäß Abbildung 6.2 zur Probe im UHV geleitet¹.

Die Probe wird mit einer negativen - und daher für die Elektronen beschleunigenden - Vorspannung von $U_{Bias} = -2,5 \text{ V}$ versorgt. Die Austrittsarbeit der dünnen Goldschicht wird durch die eintreffenden Impulse nur knapp überwunden, so dass das

¹Da die in Kapitel 3 beschriebenen optischen Aufbauten für die jeweils gezeigten Photoemissions-Untersuchungen in den Abschnitten dieses Kapitels leichte Abweichungen oder Ergänzungen aufweisen, wird jeweils eine schematische Skizze der experimentellen Anordnung den gezeigten Spektren vorangestellt. Die Details des optischen Aufbaus findet der Leser in Kapitel 3.

Spektrum in Abbildung 6.3 entsprechend schmal ist². Es wurde eine Breite (FWHM) von nur etwa 100 meV nachgewiesen. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die Austrittsarbeit³ des dünnen Goldfilms etwa 4,55 eV beträgt.

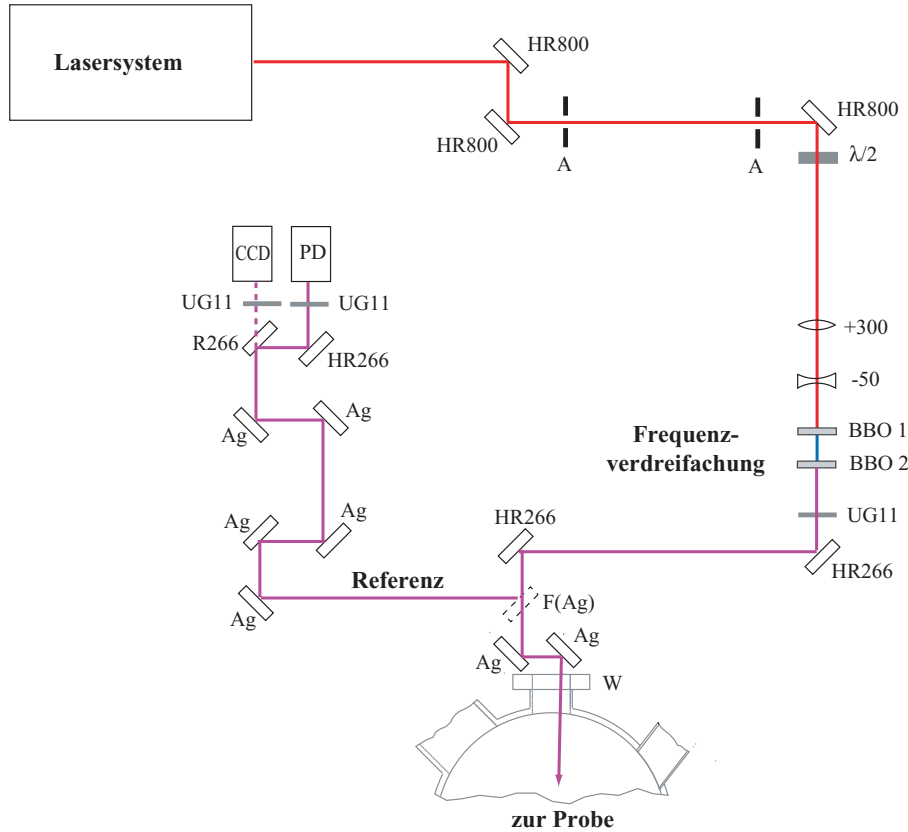


Abbildung 6.2: Schematische Darstellung des optischen Aufbaus für die Erzeugung der Ein-Photonen-Photoemissionsspektren mit der dritten Harmonischen. Der fundamentale Laserstrahl aus dem Lasersystem wird mit zwei BBO-Kristallen (BBO 1 und BBO 2) frequenzverdreifacht und in die Probenkammer geleitet. Ein Referenzarm außerhalb des Vakuums ermöglicht die Überwachung der Impulsenergie mit einer Photodiode (PD) sowie des Strahlprofils mit einer Digitalkamera (CCD).

²In sämtlichen Photoemissionsspektren wird die kinetische Energie der photoemittierten Elektronen abzüglich deren Fermi-Energie gegen die Menge der pro Energieintervall gezählten Ladungsträger aufgetragen. Die auf der horizontalen Achse der Spektren aufgetragenen Werte entsprechen somit der negativen Bindungsenergie der Elektronen, die Lage der Fermi-Kante ist folglich durch $E - E_F = 0$ gegeben. Die Erzeugung und Skalierung der Energiespektren wurde in Kapitel 3, Abschnitt 3.3 beschrieben. Zur Beschriftung der Energieachse siehe auch die Fußnote auf S. 6.

³Gemeint ist die Austrittsarbeit der mit dem Fluzeitanalysator kontaktierten Probe. Die Austrittsarbeit des Goldfilms muss daher gemäß Gleichung 1.4 noch um den Beitrag des Kontaktpotenzials $E_K \cong 0,1$ eV vermindert werden.

Die Gesamtzahl der in Abbildung 6.3 gezählten Ereignisse beläuft sich auf etwa 60.000. Da bei der Erzeugung der dritten Harmonischen in einer Kombination aus nichtlinearen Kristallen eine Konversion von einigen Prozent erreicht werden kann, ist es möglich ein Photoemissionsspektrum von Gold bei einer Zählrate von einigen hundert Ereignissen pro Sekunde in weniger als 2 Minuten aufzuzeichnen. Die im optischen Referenzarm gemessene Impulsenergie der verwendeten frequenzverdreifachten Impulse am Ort der Probe betrug 100 nJ. Dies führt bei dem gegebenen Strahldurchmesser von etwa 1 mm gemäß Gleichung 1.18 aus Abschnitt 1.4 mit den entsprechenden Materialkonstanten bei der gegebenen Wellenlänge von 266 nm zu einer absorbierten Fluenz von etwa $0,01 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$.

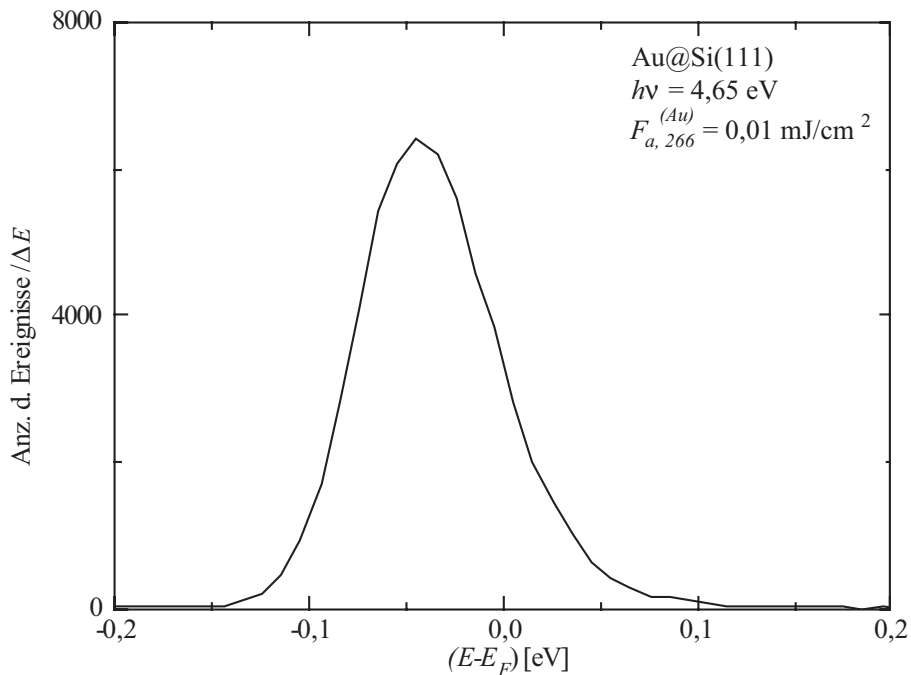


Abbildung 6.3: UPS-Spektrum eines 20 nm dicken Au-Films auf Si(111) bei Anregung mit der dritten Harmonischen (266 nm oder 4,65 eV). Aufgetragen wurde die Anzahl der gezählten Ereignisse pro Energieintervall ΔE gegen die negative Bindungsenergie der emittierten Elektronen. Die Lage der Fermi-Energie ist durch $E - E_F = 0$ gegeben. Das Spektrum weist eine geringe Breite von nur etwa 100 meV auf.

Es konnte in diesem Abschnitt bereits gezeigt werden, dass es auf geeigneten Metallproben mit hinreichend geringer Austrittsarbeit möglich ist, mit der dritten Harmonischen Valenzelektronen in der nahen Umgebung der Fermi-Kante zu untersuchen. Das bedeutet, dass mit diesem Verfahren auch heiße Valenzelektronen untersucht werden können. Dabei ist eine Bestimmung der absoluten Proben- und Elektronengastemperatur insofern nur bedingt möglich, als von der Fermi-Dirac-Verteilung nur ein schmaler Ausschnitt abgebildet werden konnte, der die Fermi-Kante nicht vollständig zeigt (vgl. Abb. 6.3). Zur kompletten Darstellung der Fermi-Kante bedarf es daher eines modifizierten Verfahrens,

bei dem die Metallprobe mit höheren Photonenenergien angeregt wird. Diesem Verfahren widmet sich der folgende Abschnitt dieses Kapitels.

6.1.2 Fermi-Dirac-Verteilung und Probentemperatur

Um die Fermi-Kante eines Metalls vollständig abzubilden, wurden zunächst Silberfilme (Ag) auf Si(111) hergestellt, da die elektronische Zustandsdichte von Silber gegenüber der des Gold-Metalls eine hier vorteilhafte Eigenschaft aufweist: Ähnlich wie in Gold ist die elektronische Struktur von Silber relativ einfach. Bei den Übergangselementen werden die physikalischen Eigenschaften durch die äußeren d-Bänder bestimmt, die bei den Edelmetallen Silber und Gold vollständig aufgefüllt sind. Diese d-Band-Elektronen beeinflussen die Bandstruktur insgesamt recht stark, wodurch die Vermessung der Fermi-Kante behindert werden kann. Bei Silber liegt das d-Band etwa 3,3 eV unterhalb der Fermi-Energie, wodurch die äußeren s-Elektronen beinahe wie ein freies Elektronengas behandelt werden können [17, 32, 54, 60]. Bei der spektroskopischen Abfrage ihrer Besetzung sollte daher eine Photonenenergie $E_{Abfrage}$ verwendet werden, so dass gilt: $E_w^{(Ag)} \leq E_{Abfrage} \leq E_w^{(Ag)} + 3,3 \text{ eV} \cong 7,5 \text{ eV}$. Dies leistet beispielsweise die fünfte Harmonische: $5 \cdot 1,55 \text{ eV} = 7,75 \text{ eV}$. Bei einer derartigen Anregung werden in Silber überwiegend Leitungsbandelektronen und kaum d-Elektronen photoemittiert. Sowohl für Gold als auch für Silber ist in der Zustandsdichte eine sattelartige Struktur zu erwarten, die sich beim Gold allerdings aufgrund der schwächeren Bindung der äußeren Elektronen nur um etwa 2 eV erstrecken wird. Da dieser Sattel bei dem Silber deutlich breiter ist, sollte die Identifizierung und anschließende Vermessung der Fermi-Kante erleichtert werden. Die berechneten Zustandsdichten von Silber und Gold können in Abbildung 6.4 verglichen werden.

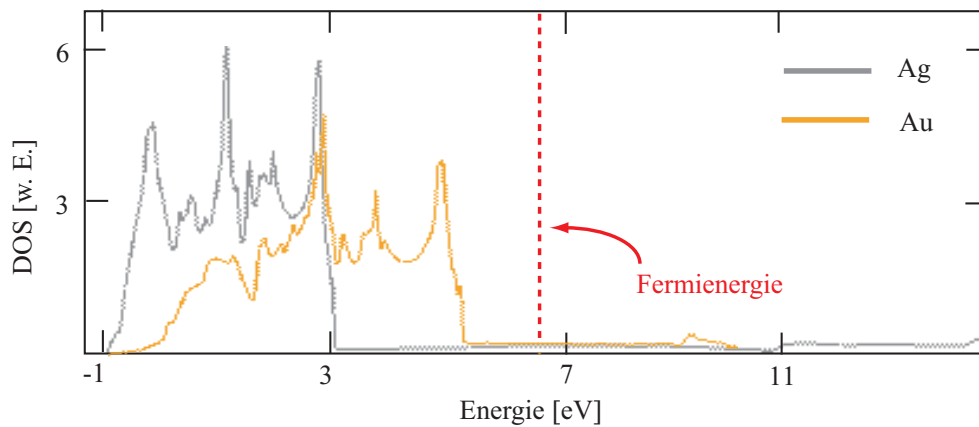


Abbildung 6.4: Vergleich der berechneten Zustandsdichten (DOS) von Au (gelbe Linie) und Ag (graue Linie). Quelle: [97].

Um die Austrittsarbeit $E_w^{(Ag)}$ des Silberfilms⁴ überwinden zu können und gleichzeitig die Zustandsdichte der Elektronen abzubilden, die sich einige eV oberhalb der Fermi-Energie befinden, bedarf es einer Anregungsimpulsenergie von etwa 8 eV. Damit wäre man bereits in einem UV-Wellenlängenbereich, wo nicht mehr alle Materialien, wie zum Beispiel Quarz-Vakuumfenster, vollständig transparent sind. Es empfiehlt sich daher für die Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie die erforderlichen Impulse direkt im Vakuum zu erzeugen und sie von dort zur Probe zu führen.

Da an der Apparatur die Möglichkeit gegeben ist, in einem (Edel-)Gasmedium höhere Harmonische zu erzeugen, eignet sich für die Untersuchung der UPS-Spektren der Silberfilme in der Umgebung der Fermi-Kante die 5te Harmonische. Die Impulse haben eine Energie von 7,75 eV und werden bei einem Argon-Gasdruck von 100 mbar in einer (einteiligen) Hohlaser erzeugt. Das dem zu Grunde liegende Verfahren wurde bereits in Kapitel 2, Abschnitt 2.2.2 vorgestellt.

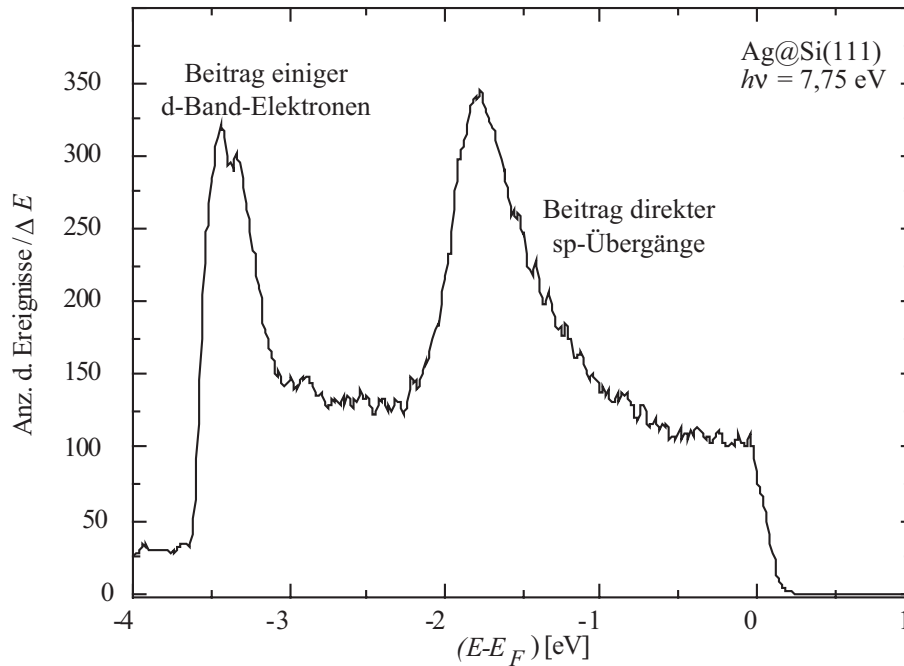


Abbildung 6.5: UPS-Spektrum eines Ag-Films auf Si(111) bei Anregung mit der 5ten Harmonischen (160 nm oder 7,75 eV). Das Spektrum weist abweichend von der Zustandsdichte in Abbildung 6.4 einen Beitrag durch direkte sp-Übergänge auf.

In Abbildung 6.5 ist ein Photoemissionsspektrum von einem Silberfilm auf einem Si(111) Substrat zu sehen. Die Herstellung des Films erfolgte analog zu der der

⁴Gemäß [53] beträgt die Austrittsarbeit eines polykristallinen Silberfilmes bei Raumtemperatur $E_w^{(Ag)} \cong 4,26$ eV.

Goldfilme. Lediglich auf eine präzise Schichtdickenbestimmung wurde verzichtet, da ohnehin die Eigenschaften von massivem Material untersucht werden sollten. Bei einem mehrstündigen Betrieb des Verdampfers mit einer Heizleistung von 70 W kann von einer Schichtdicke von mehr als 30 nm ausgegangen werden. Die optische Wechselwirkungslänge der UV-Strahlung in der Silberschicht ist mit etwa 10 nm somit deutlich geringer als die Schichtdicke⁵. Die Probe wurde mit einer Wellenlänge von 160 nm gemäß dem in Abbildung 3.2 auf Seite 37 bereits gezeigten Aufbau angeregt.

Die Fermi-Kante ist in dem Spektrum in Abbildung 6.5 deutlich zu erkennen. Eine Vermessung ihrer Steigung durch Anpassung einer Fermi-Dirac-Funktion gemäß Gleichung 1.5 auf Seite 9 ergibt eine Temperatur des Elektronengases von etwa 300 K. Dies entspricht gerade der Temperatur der Probe, die bei Labortemperatur untersucht wurde. Bereits in Kapitel 3, Abschnitt 3.3 diente die Vermessung des Anstiegs der Fermi-Kante eines Silberfilms der Überprüfung des apparativen Auflösungsvermögens. Dort wurde auf Seite 52 in Abbildung 3.10 bereits ein Ausschnitt des hier in Abbildung 6.5 vollständig abgebildeten Spektrums gezeigt.

Neben der Fermi-Kante verfügt das UPS-Spektrum in Abbildung 6.5 über zwei weitere Merkmale: Deutlich zu erkennen sind die Beiträge der d-Elektronen im Silber. Darüber hinaus ist bei einer Energie von etwa $E - E_F \cong -1,5$ eV ein starker Anstieg der gezählten Photoelektronen zu finden. Er ist der auf direkte sp-Bandübergänge zurückzuführen, die bei Bedarf beispielsweise als Sonde für photoelektrische Effekte speziell an der Probenoberfläche herangezogen werden können [71].

6.1.3 Valenzbandspektroskopie eines Adsorbatsystems

Ein umfangreicheres Studium eines Valenzbandspektrums als es in Abbildung 6.5 zu sehen ist, kann durch den Einsatz energiereicherer Anregungsimpulse erzielt werden. Als Beispiel dafür wird in Abbildung 6.6 auf Seite 82 das Spektrum einer Palladium (111)-Oberfläche gezeigt.

Die Anregung der Pd-Oberfläche erfolgte mit der 17ten Harmonischen, die bei einem Argongasdruck von 10 mbar in einer einteiligen Hohlaser erzeugt wurde. Das entspricht einer Photonenenergie von 26,35 eV oder einer Wellenlänge von 47 nm. Mit diesen XUV-Impulsen kann ein großer Teil der Valenzband-Elektronen aus der Probe emittiert werden. Unmittelbar hinter der Fermi-Kante sind - in der schwarz eingezeichneten Kurve in Abbildung 6.6 - die starken Beiträge der d-Bänder des Palladiums zu erkennen. Durch diese Beiträge und durch den Umstand, dass bei derart hohen Photonenenergien das energetische Auflösungsvermögen des Spektrometers sinkt, ist eine präzise

⁵Gemäß [10] beträgt der Extinktionskoeffizient für Silber bei 160 nm etwa $k = 0,86$. Daraus ergibt sich gemäß Gleichung 1.2 bei senkrechtem Einfall eine Eindringtiefe von $\delta = 15$ nm (siehe auch Kapitel 1, Abschnitt 1.1.2 auf Seite 4). Bei einem Einfallswinkel der optischen Welle von 45° zur Probenoberfläche ist demnach die (effektive) Wechselwirkungslänge im Silberfilm kleiner als 15 nm.

Vermessung der Fermi-Kante - beispielsweise im Hinblick auf die Bestimmung einer Probertemperatur - hier nur fehlerhaft möglich. Der Anstieg der gezählten Ereignisse am (linken) hochenergetischen Ende des Spektrums ist auf Sekundärelektronen aus der Probe zurückzuführen (vgl. hierzu Kapitel 1, Abschnitt 1.1.2).

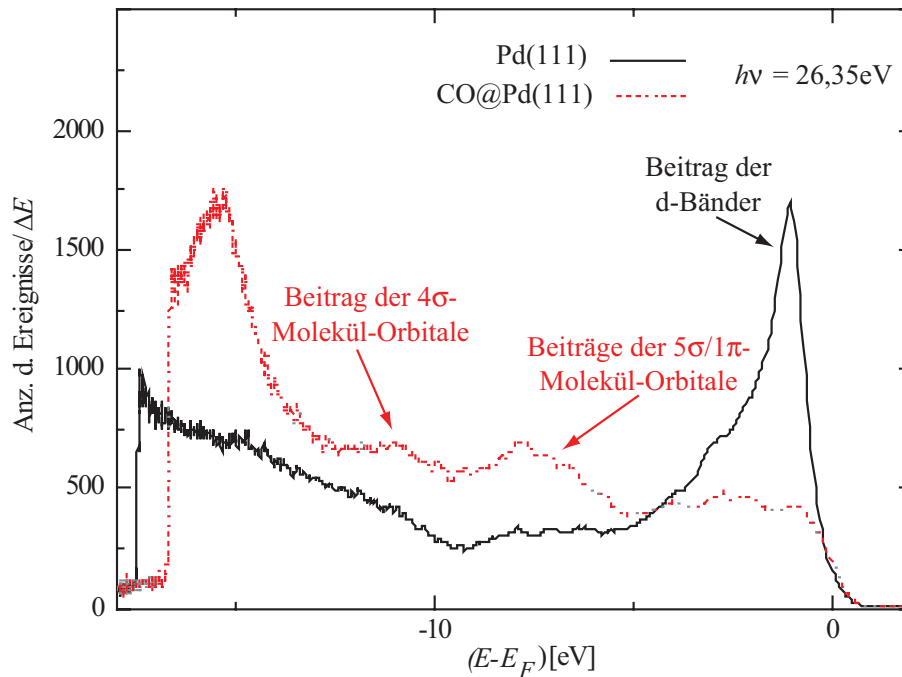


Abbildung 6.6: Vergleich der UPS-Spektren einer reinen Pd(111)-Probe (schwarze Kurve) mit einer CO-bedeckten Pd(111)-Probe (rote Kurve). In dem Spektrum der bedeckten Probe können die Beiträge der Adsorbatzustände wiedergefunden werden. Die optische Anregung der Probe erfolgte mit der 17ten (Gas-)Harmonischen von 800 nm.

Die in Abbildung 6.6 rot eingezeichnete Kurve zeigt das Photoemissionsspektrum einer auf -170°C abgekühlten und mit Kohlenmonoxid (CO) bedeckten Pd-Probe. Die Verwendung von CO als molekulares Adsorbat hat bei Oberflächenchemikern und -physikern eine lange Tradition, was damit zusammenhängt, dass CO aufgrund seiner Adsorptionsenergie in einem bequem zugänglichen Temperaturbereich adsorbiert und auch wieder desorbiert werden kann [31]. Das Gas wurde mit einem Nadel-Dosierventil in die Ultrahochvakuum-Kammer eingelassen, in der sich die saubere Probe befand. In dem niedrigen Temperaturbereich physisorbiert das Kohlenmonoxid-Molekül an den Palladium-Atomen der Oberfläche. Ein LEED-Beugungsmuster der bedeckten⁶ Pd(111)-Oberfläche ist in Abbildung 6.7 zu sehen. Die Kühlung der Probe erfolgte durch Stickstoffzufuhr im Probenmanipulator. Bei zunehmender Erhitzung der Probe kann die

⁶Zu sehen ist die gesättigte CO-Bedeckung der Pd(111)-Oberfläche. Sättigung tritt ein bei einer Dosis von $25 \frac{\text{mbar}}{\text{s}}$, die Bedeckung beträgt dann 0,75 ML. Es ordnen sich im gesättigten Fall die CO-Moleküle in einer $(2 \times 2 - 3)$ -Struktur auf dem Metall an [96].

Desorption des CO-Gases im LEED beobachtet werden, bis bei einer Temperatur von $+20^{\circ}\text{C}$ fast alle Gasmoleküle die Oberfläche verlassen haben. Man erkennt dann bei Raumtemperatur im LEED-Bild nur noch bevorzugt das hexagonale Beugungsmuster des reinen Palladiums, das bereits in Abbildung 4.1 auf Seite 58 im Zusammenhang mit der Präparation der Pd-Oberfläche gezeigt wurde.

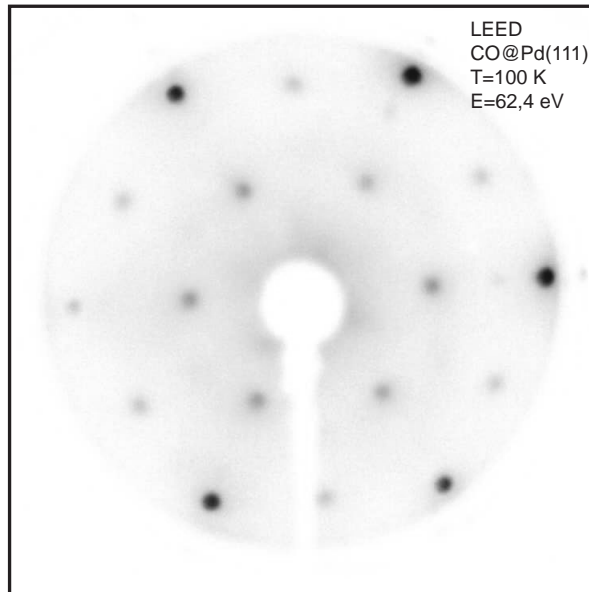


Abbildung 6.7: Invertierte LEED-Aufnahme einer mit CO-Adsorbaten gesättigten Pd(111)-Oberfläche bei einer Temperatur von 100 K. Die Bedeckung beträgt 0,75 ML. Neben der hexagonalen Struktur durch die Beugung an dem Pd-Gitter ist die $(2 \times 2 - 3)$ -Überstruktur des Adsorbats zu sehen.

Durch die Bedeckung der Palladium-Probe verschwindet der prominente Beitrag der d-Bänder des Metalls in den Photoemissionsspektren. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich durch die Physisorption des molekularen Gases bei niedriger Temperatur die Bandstruktur des Palladiums infolge der auftretenden van-der-Waals-Wechselwirkungen ändert. Ferner kann in den Spektren bei einer Bindungsenergie der Elektronen von etwa 8 eV und etwa 12 eV jeweils ein Anstieg des gemessenen Photoemissionssignals beobachtet werden. Diese spektralen Merkmale können auf Beiträge durch die Molekülorbitale des Kohlenmonoxides zurückgeführt werden und sind in den Photoemissionsspektren von CO in der reinen Gasphase sehr deutlich wiederzufinden [104]. In Abbildung 6.6 sind die beteiligten Beiträge der σ - und π -Orbitale gekennzeichnet. Die - durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche modifizierten - elektronischen Eigenschaften des adsorbierten Gases können also in den Valenzbandspektren des Adsorbatsystems reproduziert werden, was generell Rückschlüsse auf die chemischen Prozesse an der untersuchten Oberfläche zulässt. Der Energieaustausch zwischen den verschiedenen Freiheitsgraden des Festkörpers und einer adsorbierten Species findet gemäß [77]

beispielsweise auf einer sub-ps-Zeitskala statt. Es wäre daher denkbar, dass mit einer fs-Anregung neue Desorptionsmechanismen untersucht werden können. Grundsätzlich stellt die Kopplung zwischen Adsorbat und Festkörper innerhalb der Oberflächen-Dynamik, die als ein Teilgebiet der so genannten Femtochemie verstanden werden darf, ein wichtiges Schlüsselthema dar [14].

Am beispielhaft gewählten Adsorbatsystem CO@Pd(111) konnte hier die Verwendung ultrakurzer Laserimpulse im (V)UV-Bereich für die Valenzbandspektroskopie bereits demonstriert werden. Da bei der Erzeugung Harmonischer hoher Ordnung aber durchaus kürzere Wellenlängen bis in den Bereich weicher Röntgenstrahlung denkbar sind, ist prinzipiell mit der hier vorgestellten Photoelektronenspektroskopie-Methode auch die Untersuchung von elektronischen Rumpfniveaus möglich.

6.2 Zwei-Photonen-Photoemission (2PPE)

Durch die Bestrahlung einer Metallprobe mit Licht höherer Intensität vermag das Metall simultan zwei Photonen zu absorbieren, was zur Emission eines energiereichen Elektrons führt. Viele bedeutende Fragen hinsichtlich der Be- und Entvölkerung von hieran beteiligten reellen oder virtuellen elektronischen Zwischenniveaus und deren Lebensdauer können unter anderem mit dieser so genannten Zwei-Photonen-Photoemission (2PPE) beantwortet werden [102].

Ein denkbarer Zwei-Photonen-Prozess wird in dem Schema in Abbildung 6.1 auf Seite 75 exemplarisch dargestellt: Bei einer nicht-resonanten Anregung, bei der ein virtuelles Zwischenniveau $|v\rangle$ besetzt wird, hat das Elektron keine messbare Aufenthaltsdauer in dem Zwischenniveau. Der Übergang erfolgt unmittelbar von dem Grundzustand $|i\rangle$ in einen Zustand oberhalb des Vakuumenergieniveaus $|f\rangle$. Die Bestimmung der Lebensdauer dieses beteiligten Zwischenniveaus liefert somit beispielsweise eine Information darüber, ob der Zwei-Photonen-Prozess tatsächlich über ein virtuelles Zwischenniveau abläuft. Falls eine Lebensdauer des Zwischenniveaus nachgewiesen werden kann, ist es reell und der Zwei-Photonen-Prozess kann als Kombination zweier Ein-Photonen-Prozesse verstanden und beschrieben werden. Die Bestimmung der Lebensdauer kann demnach zur Identifizierung der beteiligten Niveaus und des beobachteten Emissionsprozesses herangezogen werden.

Abbildung 6.9 auf Seite 86 zeigt ein Photoemissionsspektrum einer mit Gold bedampften Si(111) Probe. Die Präparationsmethode der Probe wurde in dem letzten Abschnitt und in Kapitel 4.2 bereits ausführlich beschrieben. Die Anregung erfolgte mit frequenzverdoppelten Laserimpulsen gemäß Abbildung 6.8, so dass hier ein 2PPE-Prozess vorliegt, bei dem beide beteiligten Photonen eine Energie von 3,1 eV haben. Die Energiekonversion bei der Erzeugung der frequenzverdoppelten Impulse beträgt etwa 25%. Die von der Probe absorbierte Fluenz beträgt etwa $0,3 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$. Da es sich bei der 2PPE um einen nichtlinearen Prozess (zweiter Ordnung) handelt, ist die Elektronenausbeute etwa vier

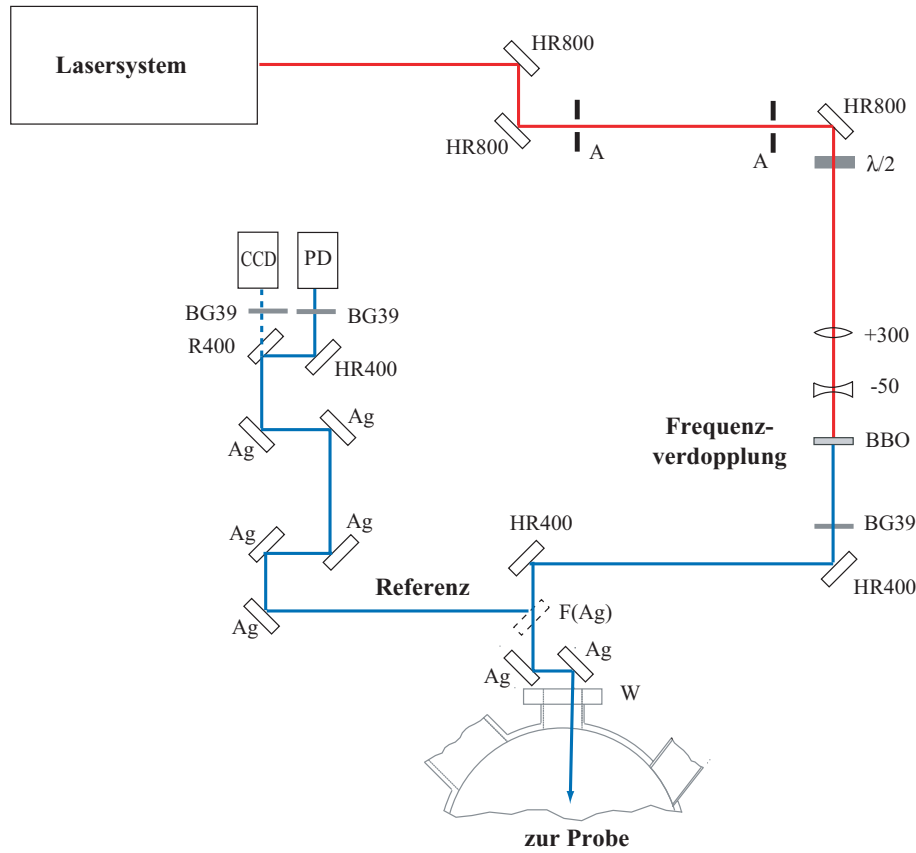


Abbildung 6.8: Schematische Darstellung des optischen Aufbaus für die Erzeugung der Zwei-Photonen-Photoemissionsspektren mit der zweiten Harmonischen. Der fundamentale Laserstrahl aus dem Lasersystem wird mit einem BBO-Kristall frequenzverdoppelt und in die Probenkammer geleitet. Ein Referenzarm außerhalb des Vakuums ermöglicht die Überwachung der Impulsenergie mit einer Photodiode (PD) sowie des Strahlprofils mit einer Digitalkamera (CCD).

Größenordnungen geringer als bei einem Ein-Photonen-Emissionsprozess vergleichbarer Impulsenergie [35]. Aus diesem Grund ist in dem 2PPE-Spektrum in Abbildung 6.9 die Anzahl der pro Energieintervall gezählten Photoelektronen entsprechend niedriger.

Wie in dem Spektrum in Abbildung 6.9 zu sehen ist, erscheint die Zwei-Photonen-Anregung für eine Untersuchung schwach gebundener Elektronen in der Nähe der Fermi-Energie mit ausschließlich frequenzverdoppelten Impulsen weniger geeignet als die im letzten Abschnitt bereits vorgestellte Ein-Photonen-Photoemissions-Methode. Die Ursache dafür ist die energetische Breite der Spektren. Da die Photonenenergie der Anregung $E^{(\omega_1)} + E^{(\omega_2)} = 3,1 \text{ eV} + 3,1 \text{ eV} = 6,2 \text{ eV} = E^{(\omega_1+\omega_2)}$ beträgt, können auch Elektronen emittiert werden, deren Bindungsenergie etwa $E^{(\omega_1+\omega_2)} - E_w \cong 6,2 \text{ eV} - 4,55 \text{ eV} = 1,65 \text{ eV}$ ist. Hierbei ist $E_w \cong 4,55 \text{ eV}$ die Austrittsarbeit von Gold. Dadurch kann die Fermi-Kante - zumindest in dem hier gezeigten Spektrum mit einer Erfassungszeit von knapp 10 Minuten - nur unzurei-

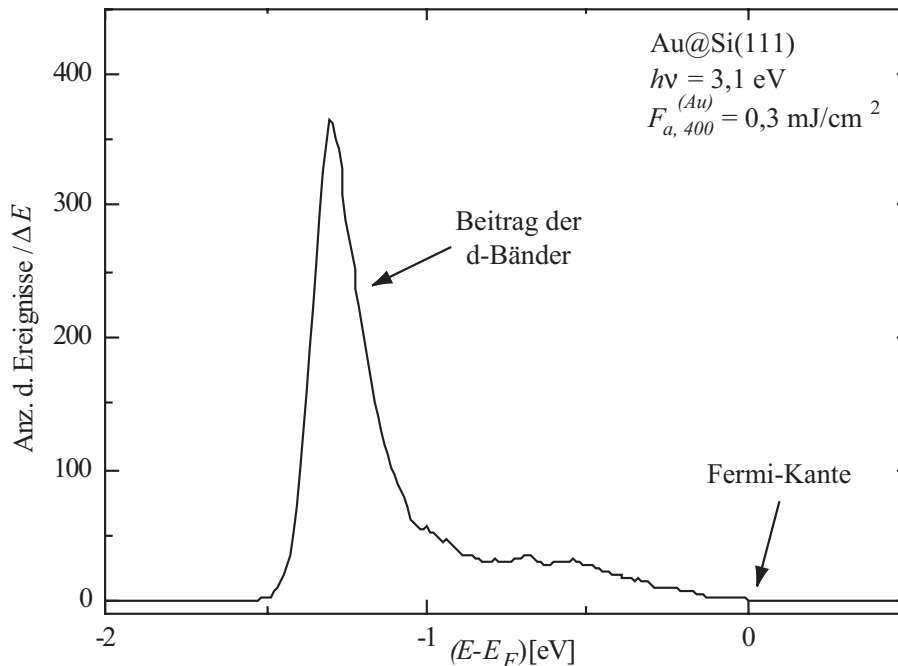


Abbildung 6.9: UPS-Spektrum eines Au-Films auf Si(111) bei Anregung mit frequenzverdoppelten Impulsen (400 nm oder 3,1 eV). Die Fermikante befindet sich bei $E - E_F = 0$ und ihre Untersuchung wird durch die Beiträge der d-Band-Elektronen bei $E - E_F \approx -1,2$ eV deutlich erschwert.

chend wiedergegeben werden. Der stärkste Beitrag in dem Spektrum entstammt den d-Band-Elektronen und nicht den Elektronen, deren Energien sich in der Umgebung der Fermi-Energie aufhalten. Für eine Reihe anderer Anwendungen jedoch mag die hier vorgestellte 2PPE-Methode sehr sinnvoll sein. Lediglich als Beispiel sei hier die Untersuchung optisch angeregter Plasmonresonanzen genannt [78].

Alternativ zur monoenergetischen 2PPE-Methode kann ein Zwei-Photonen-Prozess auch mit Photonen unterschiedlicher Photonenenergie stattfinden (Zwei-Farben 2PPE). Gemäß nachstehender Abbildung wurde dazu die Probe mit einem fundamentalen Laserimpuls der Wellenlänge 800 nm und einem frequenzverdoppelten Impuls der Wellenlänge 400 nm beleuchtet (Abb. 6.10, S. 87). Die beiden Impulse werden zunächst an einem Strahlteiler erzeugt und dann über zwei optische Strecken zur Probe geleitet, so dass sie auf der Probe sowohl räumlich übereinstimmen als auch zeitgleich eintreffen.

Die räumliche Übereinstimmung kann in dem Referenzarm überprüft werden, der von beiden Impulsen durch Verwendung eines (Silber-)Klappspiegels vor dem (Quarz-)Eintrittsfenster ins Vakuum durchlaufen werden kann. Am Ende der Referenzstrecke befinden sich Detektoren zur Impulsenergiemessung und eine Digitalkamera zur Überwachung des Strahlprofils und der Strahllage beider Impulse.

Zur Bestimmung der Gleichzeitigkeit der Ankunft beider Impulse - bei gegebener räumlicher Übereinstimmung - gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten:
Es kann mit beiden Impulsen in dem Referenzstrahlengang außerhalb der Vakuum-Apparatur in einem nichtlinearen BBO-Kristall die dritte Harmonische erzeugt werden. Dieses frequenzverdreifachte Signal ist genau dann am stärksten, wenn der fundamentale und der frequenzverdoppelte Impuls zeitgleich im Kristall eintreffen.

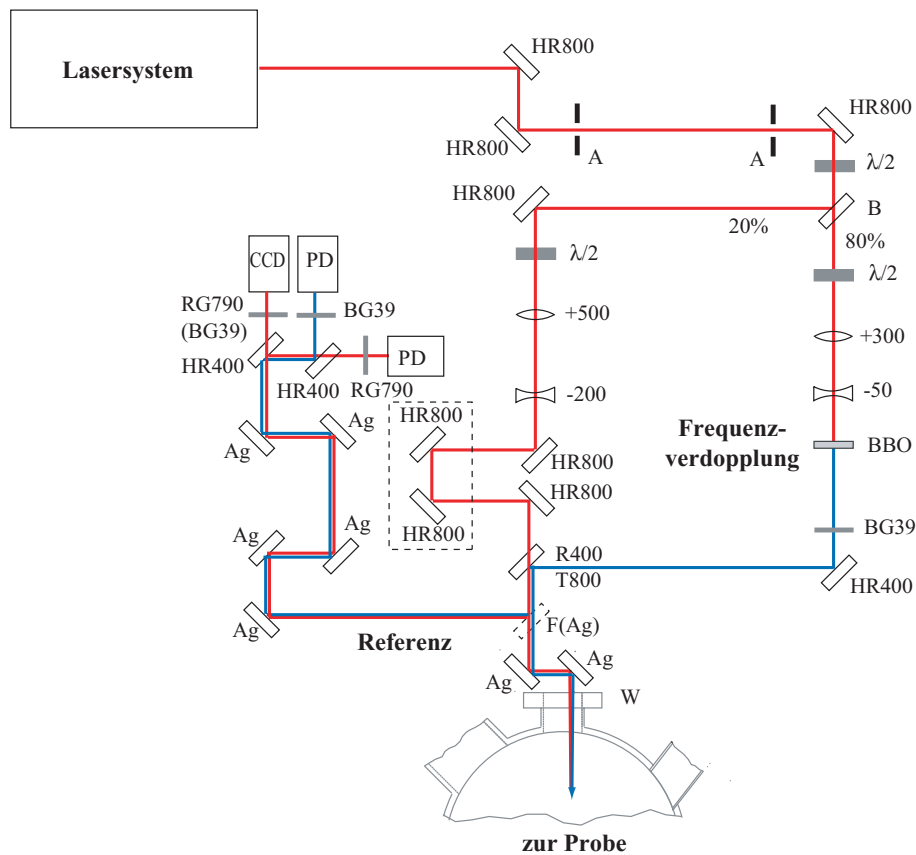


Abbildung 6.10: Schematische Darstellung des optischen Aufbaus für die Erzeugung der Zwei-Farben-2PPE-Spektren mit der zweiten Harmonischen und der Fundamentalen. Neben den Impuls-Energien und den Strahlprofilen kann in dem Referenzarm außerhalb des Vakuums die räumliche Übereinstimmung der Impulse am Ort der Probe überwacht werden. Für die Herstellung der zeitlichen Übereinstimmung läuft der fundamentale Impuls über eine statische Ausgleichsstrecke (gestrichelter Kasten).

Eine andere und hinsichtlich der optischen Justage etwas weniger aufwändige Methode zur Bestimmung dieser Gleichzeitigkeit ist das Photoemissionssignal der Probe innerhalb der Vakuum-Kammer. Da die Austrittsarbeit der verwendeten Goldfilme überhaupt nur dann überwunden werden kann, wenn simultan sowohl der fundamentale als auch der frequenzverdoppelte Impuls auf der Probe eintreffen, kann die Photoemission als

Monitor für die Gleichzeitigkeit der Ankunft herangezogen werden. Zur Korrektur der optischen Wege befindet sich in der Fraktion des Strahls mit der fundamentalen Frequenz eine Ausgleichsstrecke.

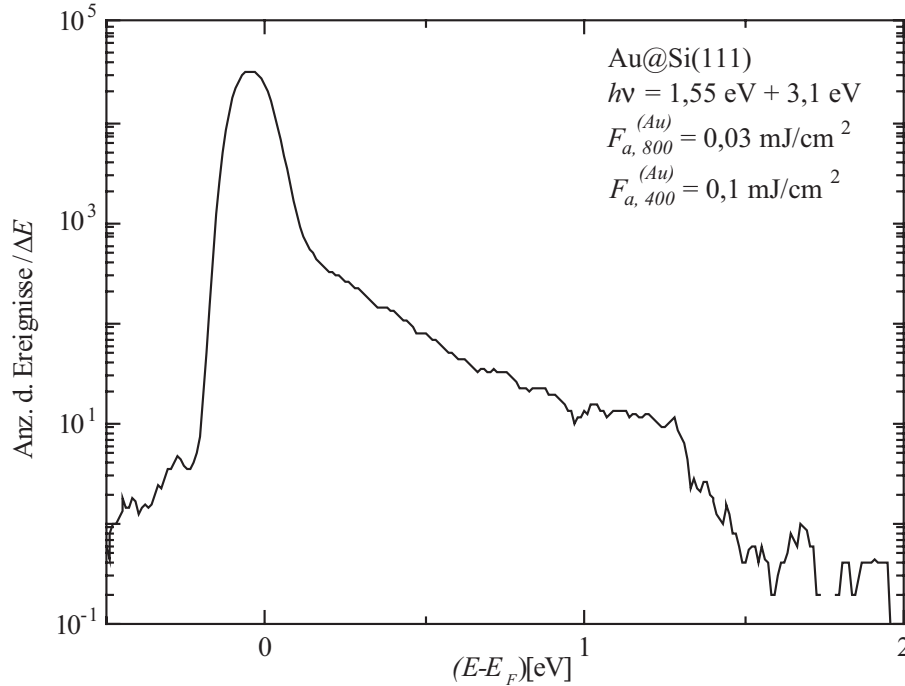


Abbildung 6.11: Logarithmische Darstellung eines UPS-Spektrums von Au auf Si(111) bei einer Zwei-Farben-Anregung (400 nm und 800 nm bzw. 3,1 eV und 1,55 eV). Jenseits der Fermikante bei $E - E_F > 0$ sind auch Beiträge schneller Elektronen zu erkennen.

Ein Zwei-Farben-2PPE-Spektrum ist in Abbildung 6.11 auf Seite 88 (logarithmisch) dargestellt. Hier wurden in einem Zeitraum von etwa 30 Minuten 500.000 Ereignisse gezählt. Im Unterschied zu dem Spektrum in Abbildung 6.3 auf Seite 78, wo in einem Ein-Photonen-Prozess mit der dritten Harmonischen die Probe mit einer Photonenenergie von $E^{(\omega)} = 4,65 \text{ eV}$ angeregt wurde, wird in dem hier gezeigten Spektrum die gleiche Energie auf zwei Photonen verteilt: $E^{(\omega_1)} + E^{(\omega_2)} = 3,1 \text{ eV} + 1,55 \text{ eV} = 4,65 \text{ eV} = E^{(\omega_1 + \omega_2)}$. Die Fluenzen beider Teilstrahlen wurden dabei so gering gewählt, dass lediglich bei ihrer gleichzeitigen Ankunft eine nennenswerte Photoemission von durchschnittlich weniger als einem Elektron pro Impulspaar gemessen werden konnte. Die Impulsenergie der frequenzverdoppelten Impulse betrug $50 \mu\text{J}$, was mit einem Strahldurchmesser von etwa $1,3 \text{ mm}$ gemäß den Gleichungen 1.18 und 1.19 zu einer absorbierten Fluenz auf der Probe von $0,1 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$ führt. Die Fluenz der fundamentalen Impulse beträgt etwa $0,03 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$. Die gemäß Kapitel 2, Abschnitt 2.2.1 abgeschätzte Impulsdauer dieser Impulse beträgt etwa 30 fs. In dem hier gezeigten Zwei-Farben-2PPE-Spektrum (Abb. 6.11) kann man jenseits der Fermi-Energie bei positiven Energien ($E - E_F \geq 0$) einen deutlichen Beitrag photoemittierter Elektronen erkennen. Da in dem 1PPE-Spektrum aus Abbildung 6.3 auf

Seite 78 keine derart schnellen Elektronen nachgewiesen wurden, soll - neben anderen Fragestellungen - der Ursprung dieser energiereichen Elektronen in den folgenden Abschnitten Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

6.3 Mehr-Photonen-Photoemission (MPPE)

Aufgrund der hohen mittleren Impulsintensität von bis zu fast $5 \frac{\text{GW}}{\text{cm}^2}$, die das Lasersystem in Verbindung mit dem optischen Aufbau auf der Probe zur Verfügung stellen kann, ist es möglich, dass durch die simultane Absorption von mehr als zwei Photonen die Austrittsarbeit einer (Metall-)Probe überwunden werden kann⁷. Zur Erzeugung von Photoelektronen bedarf es also im Prinzip keiner Frequenzvervielfachung. Bereits die fundamentalen Laserimpulse mit einer Wellenlänge von 800 nm können Photoelektronen erzeugen, falls die Intensität der Impulse hinreichend groß ist.

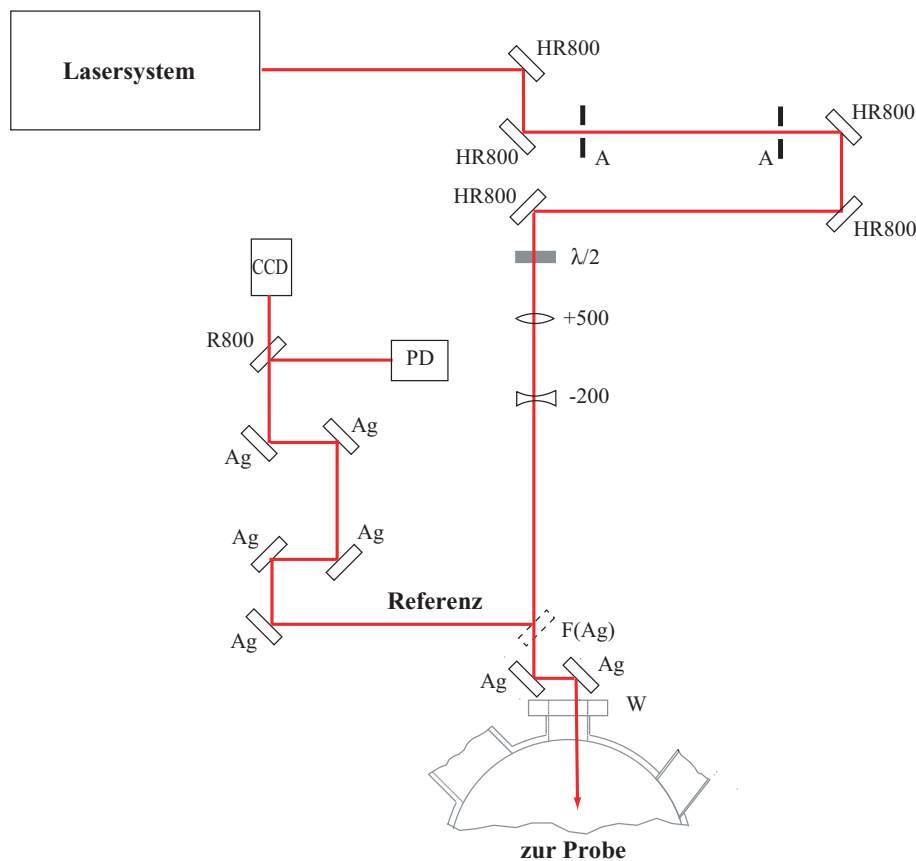


Abbildung 6.12: Schematische Darstellung des optischen Aufbaus bei der Mehr-Photonen-Photoemission mit den fundamentalen Impulsen.

⁷Hinweis: Die Zerstörschwelle eines Goldfilms liegt bei einigen $\frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$ [38]. Bei einer maximal absorbierten Fluenz von 0,1 $\frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$ werden die Filme demnach von den Laserimpulsen nicht beschädigt.

Abbildung 6.13 auf Seite 90 zeigt das Photoemissionsspektrum eines dünnen Goldfilms, wie er bereits in den ersten beiden Abschnitten dieses Kapitels hergestellt und untersucht wurde. Angeregt wurde diese Probe gemäß Abbildung 6.12 mit den fundamentalen Impulsen der Laseranlage, deren Energie 1,55 eV beträgt. Da die Austrittsarbeit des Metallfilms etwa 4,55 eV beträgt, bedarf es zur Emission eines Prozesses, an dem (mindestens) drei Photonen beteiligt sind.

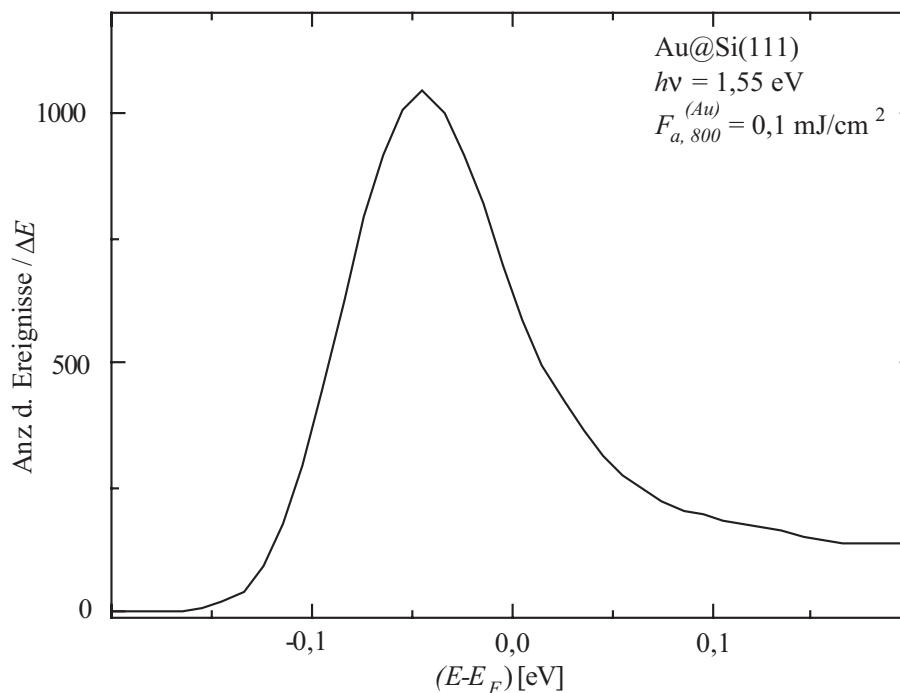


Abbildung 6.13: UPS-Spektrum eines Au-Films auf Si(111) bei einer Mehr-Photonen-Anregung (800 nm oder 1,55 eV).

Deutlich zu erkennen ist die Ähnlichkeit des Spektrums mit dem im ersten Abschnitt dieses Kapitels gezeigten Photoemissionsspektrum einer Goldprobe, die mit frequenz-verdreifachten Impulsen angeregt wurde (Abb. 6.3). Die Breite der Energieverteilung photoemittierter Elektronen ist in beiden Fällen identisch. Bei genauerer Betrachtungsweise ist aber in dem Spektrum, welches durch einen Drei-Photonen-Prozess erzeugt wurde, ein wesentlicher Unterschied zu dem Ein-Photonen-Prozess zu sehen.

Dies ist der deutlich stärkere Beitrag schneller Elektronen, die in dem Flügel des Spektrums mit positiven Energien $(E - E_F) > 0,1$ eV zu finden sind. In Abbildung 6.14 auf Seite 91 wurde das Spektrum daher über den größeren Energiebereich $-2 \text{ eV} < E - E_F < 14 \text{ eV}$ logarithmisch dargestellt. Dort sind Beiträge photoemittierter Elektronen mit kinetischen Energien bis zu etwa 10 eV zu sehen. Es hat zunächst den Anschein, als seien diese Elektronen in einem Prozess entstanden, an dem mehr als drei Photonen beteiligt sind.

Derart schnelle Elektronen müssten in einem Mehr-Photonen-Prozess entstanden sein, an dem bis zu sieben Photonen beteiligt sind. Die Wahrscheinlichkeit für einen nichtlinearen Prozess derart hoher Ordnung ist um ein vielfaches kleiner als die Wahrscheinlichkeit für einen Drei-Photonen-Prozess und damit höchst unwahrscheinlich. Es liegt daher die Vermutung nahe, dass es für die Entstehung der hochenergetischen Elektronen eine oder mehrere andere Ursachen geben muss.

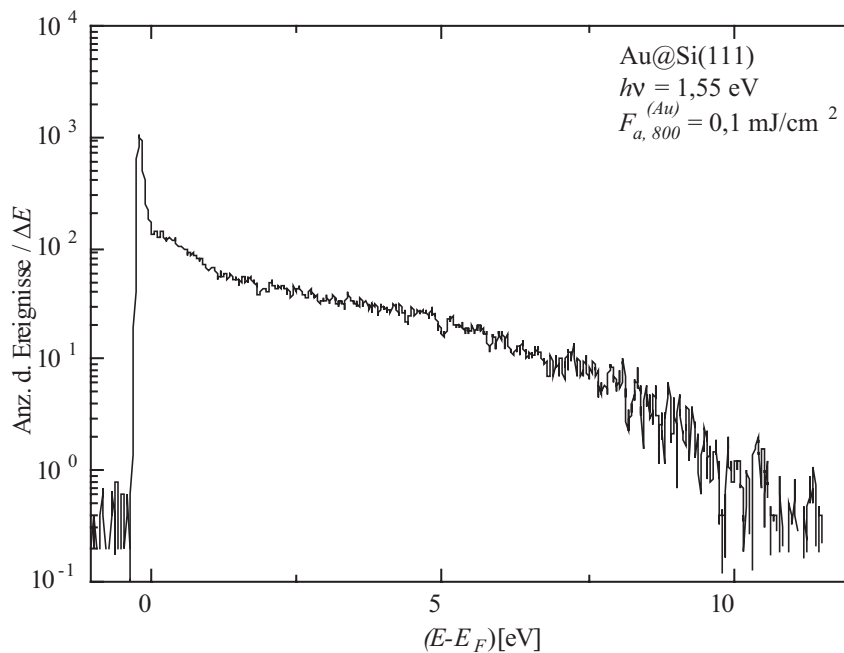


Abbildung 6.14: Logarithmisch aufgetragenes UPS-Spektrum eines Au-Films auf Si(111) bei einer Mehr-Photonen-Anregung (800 nm oder 1,55 eV).

6.3.1 Einfluss der Probenpräparation

Die Goldfilme auf dem Silizium-Substrat weisen präparationsbedingt eine starke Rauigkeit ihrer Oberfläche auf. Ein Beleg dafür wurde bereits vorab in Kapitel 4.2 vorgestellt, wo die aufgedampfte Metallschicht mit einem Rasterkraftmikroskop (AFM) im Hinblick auf ihre Dicke untersucht wurde. Zur Reduktion der Rauigkeit wurde die hier verwendete Probe daher für die kurze Dauer von 60 Sekunden bei einem Heizstrom von 0,1 A auf eine Temperatur von etwa 400° C erwärmt. Bei diesem so genannten Tempern der Probe sollte die Häufigkeit von Strukturunregelmäßigkeiten reduziert werden, wodurch die Oberfläche ein homogeneres Profil aufweist. Das Photoemissionsspektrum eines

getemperten Goldfilms ist in Abbildung 6.15 zu sehen. Die Anregung des Metalls erfolgte analog zu dem ungetemperten Film bei einer Wellenlänge von 800 nm und einer absorbierten Fluenz von $0,1 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$ am Ort der Probe.

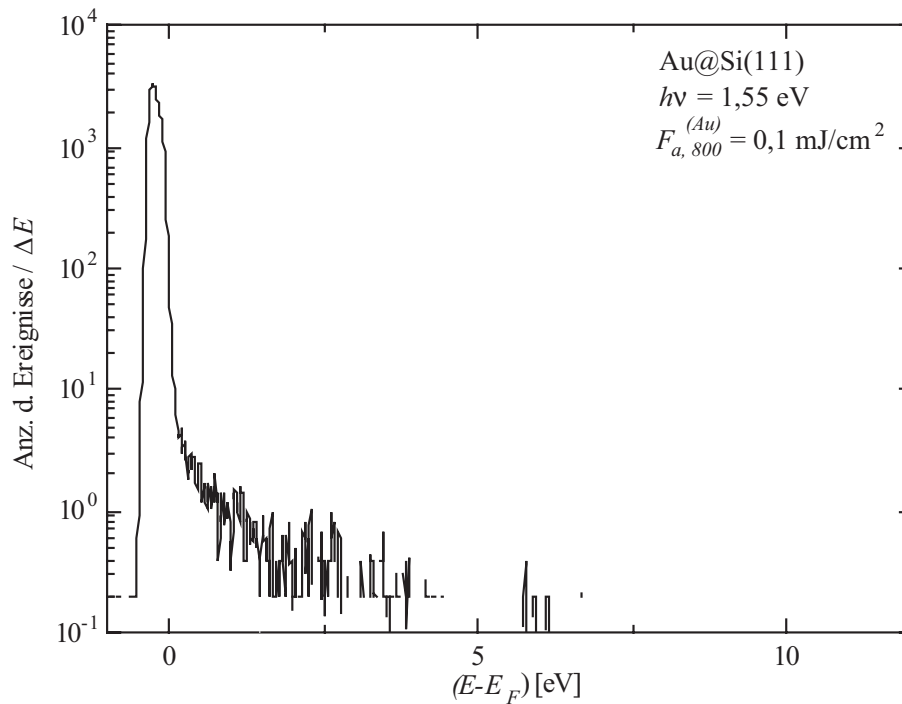


Abbildung 6.15: Logarithmisch aufgetragenes UPS-Spektrum eines bei 400° C getemperten Au-Films auf Si(111) bei einer Mehr-Photonen-Anregung mit Impulsen einer Wellenlänge von 800 nm (1,55 eV).

Der Beitrag schneller Elektronen konnte zwar durch das Tempern der Probe deutlich reduziert werden, ist jedoch immer noch vorhanden und macht an den insgesamt erzeugten Photoelektronen einen Anteil von nur noch etwa zwei Prozent aus. Bei der ungetemperten Probe betrug dieser Anteil immerhin etwa 30%. Insofern muss hier davon ausgegangen werden, dass es zwischen dem Auftreten schneller Elektronen bei der Photoemission und der Probenpräparation einen engen Zusammenhang gibt.

6.3.2 Einfluss der absorbierten Fluenz

Um zu verstehen, inwieweit die (schnellen) Photoelektronen einem Drei-Photonen-Prozess entstammen, wurde die Fläche unter mehreren gemessenen Spektren als Maß für die Elektronengesamtausbeute in Abhängigkeit der absorbierten Fluenz der eintreffenden Laserimpulse untersucht. Dabei wurde zwischen der Fläche unter dem Beitrag schneller und dem langsamer Elektronen unterschieden. Durch Änderung der Impulsenergien

variierten die absorbierten Fluenzen zwischen $0,05 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$ und $0,1 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$. Beide Resultate sind in den Abbildungen 6.16 und 6.17 doppellogarithmisch dargestellt, wobei hier die langsamen Elektronen jene sind, die dem Energieintervall zwischen -2 eV und $0,1 \text{ eV}$ entstammen und die schnellen Elektronen haben unmittelbar nach ihrer Photoemission Energien zwischen $0,1 \text{ eV}$ und 12 eV .

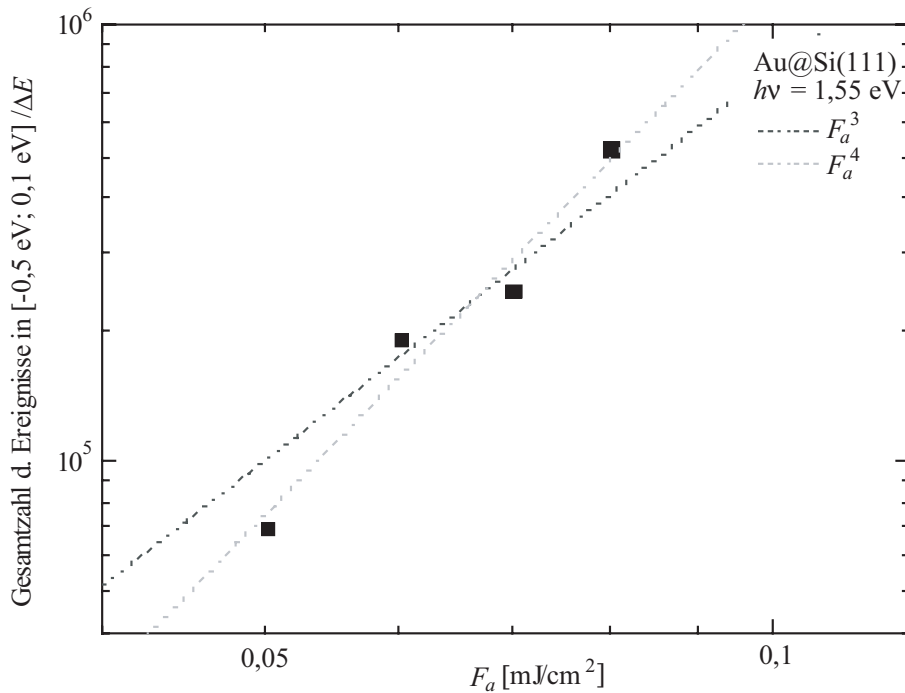


Abbildung 6.16: Doppellogarithmische Darstellung der Abhängigkeit der Elektronenausbeute langsamer Elektronen von der absorbierten Fluenz F_a der Laserimpulse. Berücksichtigt wurden nur Elektronen mit $(E - E_F) \in [-2 \text{ eV}; 0,1 \text{ eV}]$. Die Messwerte werden mit Potenzfunktionen dritten Grades (dunkelgrau gestrichelte Linie) und vierten Grades (hellgrau) verglichen.

In beiden Abbildungen wurden die gemessenen Werte mit einer Potenzfunktion dritten beziehungsweise vierten Grades verglichen. Die schnellen Elektronen entstammen demnach einem Drei-Photonen-Prozess, da die Elektronenausbeute offensichtlich sehr gut mit einer Potenzfunktion dritten Grades übereinstimmt (Abb. 6.17, S. 94). Bei den langsamen Elektronen kann gemäß Abbildung 6.16 keine eindeutige Aussage darüber getroffen werden, ob sie aus einem Drei- oder Vier-Photonen Prozess entstammen. Aus diesem Grund wurde zusätzlich die Elektronenausbeute bei der Photoemission in Abhängigkeit der Fluenz der eintreffenden Laserimpulse in einem direkten Verfahren gemessen.

Dazu wurde die Ladung der am Detektor des Flugzeitspektrometers eintreffenden Elektronen mit einem ein- oder zweistufig verstärkenden Ladungsverstärker am Detektorausgang des Spektrometers außerhalb der Vakuumanlage verstärkt. Die Weiterverarbeitung

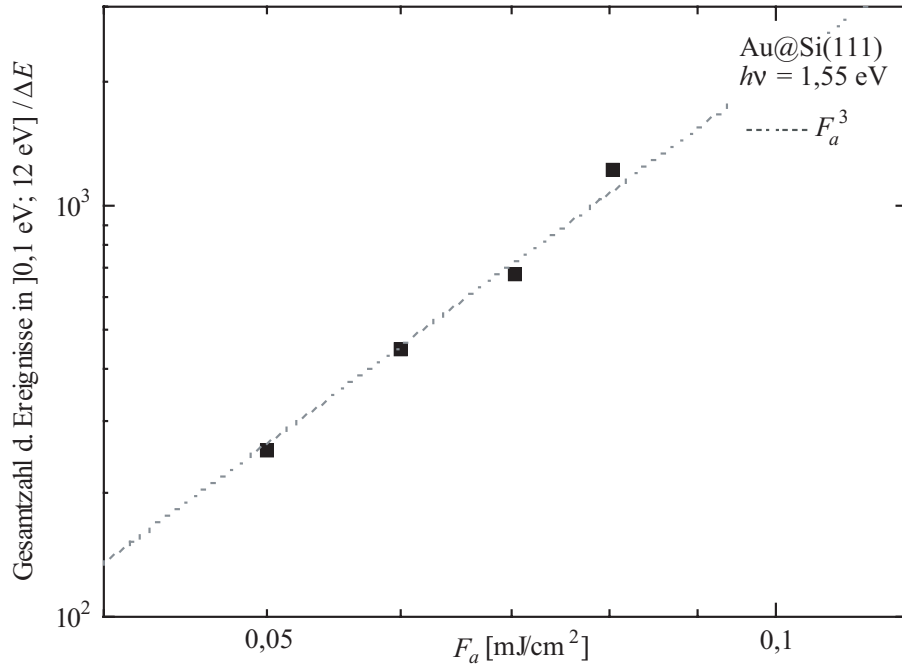


Abbildung 6.17: Doppellogarithmische Darstellung der Abhängigkeit der Elektronenausbeute von der absorbierten Fluenz F_a der Laserimpulse. Berücksichtigt wurden die schnellen Elektronen mit $(E - E_F) \in]0,1 \text{ eV}; 12 \text{ eV}]$. Die Messwerte werden mit einer Potenzfunktion dritten Grades verglichen (dunkelgrau gestrichelte Linie).

des um den Faktor 10 beziehungsweise 100 verstärkten Signals erfolgte in zwei Eingangskanälen eines Analog-Digital-Wandlers (ADC). Dort wurde gleichzeitig mit einer pin-Halbleiter-Photodiode die Energie der eintreffenden Laserimpulse erfasst. Die digitalen Daten des ADCs wurden mit einem PC und der Software LABVIEW ausgelesen. Es konnte somit zu jedem Laserimpuls eine Elektronenausbeute erfasst werden. In Abbildung 6.18 auf Seite 95 ist die Elektronenausbeute gegen die absorbierte Fluenz auf der Goldprobe in dem Intervall $0,01 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2} < F_a < 0,1 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$ doppellogarithmisch aufgetragen. Pro Messwert wurde über 2.000 Ereignisse gemittelt. Die Fehlerbalken ergeben sich aus der Standardabweichung der gemessenen Ladung und wurden hier exemplarisch für die beiden unterschiedlichen Signalverstärkungen in das Diagramm eingetragen.

Der Vergleich mit einer Potenzfunktion dritten Grades (gestrichelte Linie in Abbildung 6.18 auf Seite 95) zeigt, dass die photoemittierten Elektronen überwiegend einem Drei-Photonen-Prozess entstammen. Eine nennenswerte Wahrscheinlichkeit für einen Prozess höherer Ordnung konnte nicht nachgewiesen werden. Mehr-Photonen-Prozesse kommen daher als Ursache für den Beitrag schneller Elektronen in den Abbildungen 6.16 und 6.17 nicht in Frage.

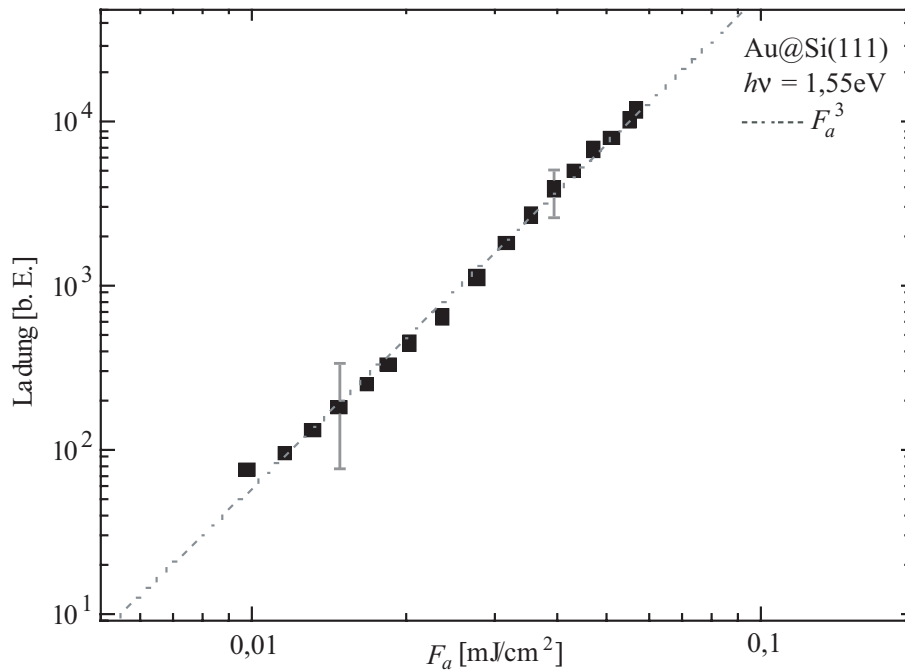


Abbildung 6.18: Doppellogarithmische Darstellung der energieintegrierten Messung der gemittelten Elektronenausbeute in Abhängigkeit der absorbierten Fluenz der Laser-Impulse F_a . Die Messwerte wurden mit einer Potenzfunktion dritten Grades verglichen (gestrichelte Linie). Die Fehlerbalken ergeben sich aus der Standardabweichung der 2.000 Messdaten zu jedem gemittelten Wert.

6.3.3 Ortsaufgelöste Photoemission und Feldemission

Um der Frage nach der Herkunft der hochenergetischen Photoelektronen bei der Mehr-Photonen-Photoemission eindringlicher nachzugehen, wurde in einem Photoelektronenemissionsmikroskop (engl. **P**hoto **E**mission **E**lectron **M**icroscope, PEEM⁸) ein Goldfilm auf einem Si(111)-Substrat hergestellt und die Photoemission dieser Goldoberfläche ortsaufgelöst in einem Betrachtungsfeld mit $50\ \mu\text{m}$ Durchmesser untersucht. Mit diesem Verfahren wird die lokale Elektronenausbeute auf einem Teil der Probenoberfläche bestimmt und ihre Darstellung ähnelt einer 'Emissionslandkarte', wie sie recht eindrucksvoll beispielsweise in Abbildung 6.23 auf Seite 99 zu sehen sein wird. Mit den Informationen der PEEM-Daten ist es möglich, räumliche Inhomogenitäten bei der Photoemission ausfindig zu machen und über ihren möglichen Ursprung einige Vermutungen anzustellen.

⁸Verwendet wurde das Modell PEEM III der Firma ELMITEC [84].

Das Herstellungsverfahren des verwendeten Goldfilms war mit dem in diesem Abschnitt beschriebenen Verfahren identisch. Sie erfolgte in einer dem Mikroskop vorgeschalteten Präparationskammer mit einem Vakuumtransfersystem, so dass bezüglich der Beschaffenheit der Oberfläche kein Unterschied zu den bisher beschriebenen Proben besteht.

Die Ortsauflösung wird dadurch erreicht, dass die emittierten Elektronen durch eine Elektronenoptik auf einen (zweidimensionalen) Detektor abgebildet werden. Ein elektronenoptisches Bild einer Goldoberfläche ist exemplarisch in Abbildung 6.19 dargestellt.

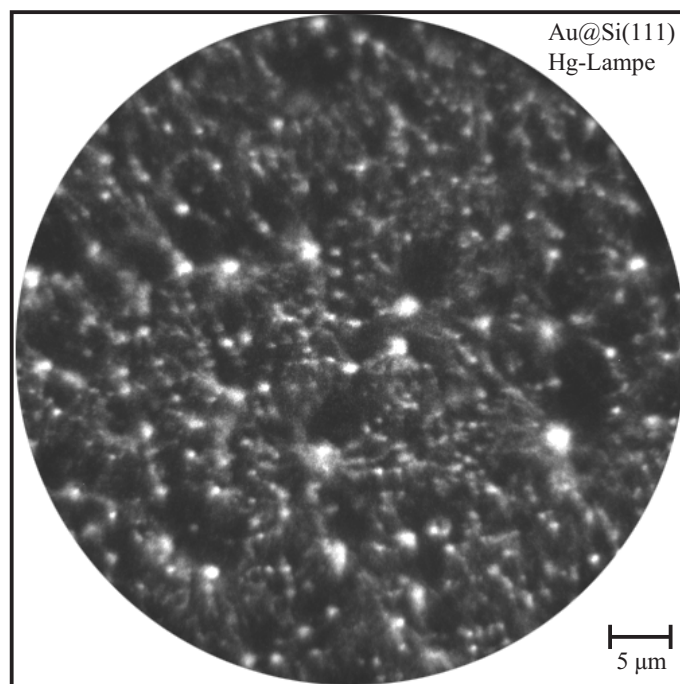


Abbildung 6.19: PEEM-Abbildung eines Au-Films auf einem Si(111)-Substrat. Die Oberfläche wurde unter einem Winkel von $\alpha_i = 75^\circ$ mit einer Quecksilberdampfampe belichtet. Das Betrachtungsfeld (engl. *Field of View*, FoV) hat einen Durchmesser von $50\ \mu\text{m}$.

Während der mikroskopischen Untersuchungen befindet sich die Probe auf einem negativen Potential von $-20\ \text{kV}$. Abbildung 6.19 entstand durch Mittelung über vier jeweils zwei-sekündige Belichtungen der Probe mit einer Quecksilberdampfampe (Hg-Lampe, Leistung: max. $100\ \text{W}$). Der Einfallswinkel des anregenden Lichtes beträgt $\alpha_i = 75^\circ$ zur Normalen der Probe. Das Emissionsspektrum der Hg-Lichtquelle ist in Abbildung 6.20 zu sehen. Dadurch, dass Quecksilber bei $254\ \text{nm}$ eine schwache Emissionslinie hat, kann die Austrittsarbeit des Goldfilms knapp überwunden werden und es können photoemittierte Elektronen beobachtet werden.

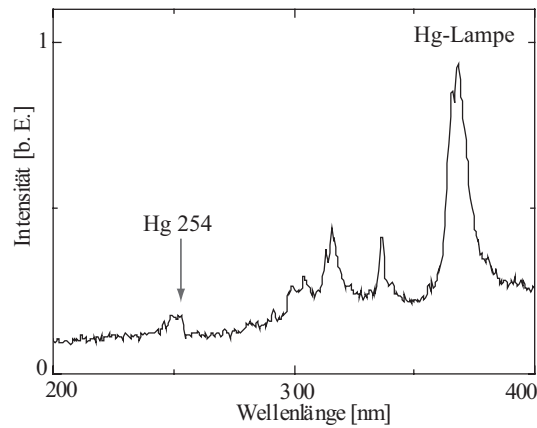


Abbildung 6.20: Emissionsspektrum der am PEEM verwendeten Quecksilberdampfampe.

Die hellen Bereiche in den hier dargestellten PEEM-Bildern zeigen Regionen starker Photoemission, in den dunklen Bereichen wurde keine oder kaum Photoemission nachgewiesen. Die pro Bildelement erfasste Anzahl von Ereignissen (Counts) ist somit ein Maß für den lokalen Photoemissionsstrom auf der angeregten Probe.

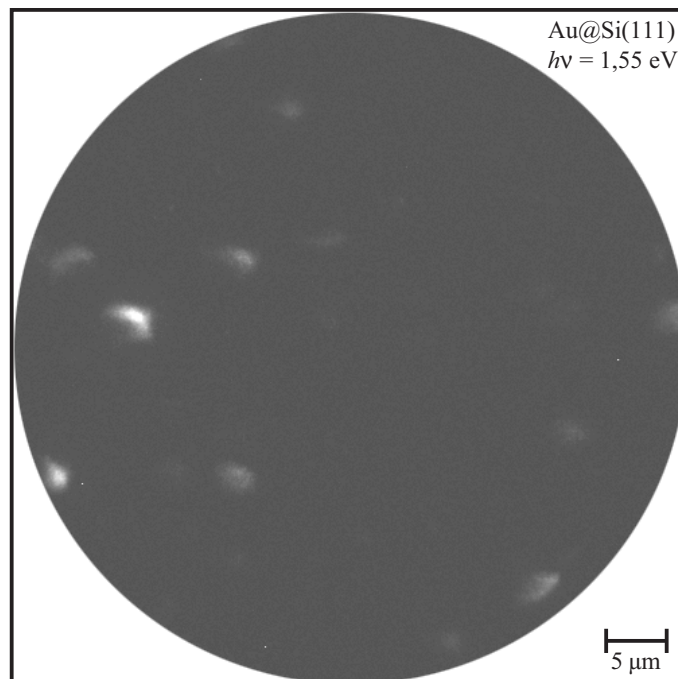


Abbildung 6.21: PEEM-Abbildung eines Au-Films auf einer Si(111)-Oberfläche (FoV 50 μm). Die Anregung erfolgte durch ultrakurze Laserimpulse mit einer Wellenlänge von 800 nm, einer Wiederholrate von 1 kHz und einer Impulsenergie von 70 μJ .

Abbildung 6.19 zeigt sehr deutlich, dass die Photoemission der verwendeten Goldfilme keineswegs homogen ist. Um zu prüfen, inwieweit spitze Erhebungen innerhalb der rauen Morphologie der Oberfläche und die damit verbundene Feldverstärkung des äußeren elektrischen Feldes als Ursache für die (räumliche) Inhomogenität der Photoemission in Frage kommen, wurde der Goldfilm zunächst mit unterschiedlichen Lichtquellen angeregt.

Abbildung 6.21 zeigt den gleichen Ausschnitt der Probe wie in Abbildung 6.19, der diesmal mit Laserimpulsen angeregt wurde, deren Wellenlänge 800 nm betrug bei einer Impulsenergie von 70 μJ und einer Impulsdauer von 50 fs. Hier ist sehr deutlich zu erkennen, dass nur noch stellenweise eine starke Photoemission zu beobachten ist, die auf einen Drei-Photonen-Prozess zurückgeführt werden kann. Zum besseren Vergleich der räumlichen Emissionsverteilung der laserangeregten Probe mit der Quecksilberdampf lampen-Anregung sind in Abbildung 6.22 die PEEM-Daten beider Bilder nachträglich übereinandergelegt worden, wobei die Stellen starker, laserangeregter Photoemission rot eingefärbt wurden. In dieser Bildmontage können somit Stellen, an denen Drei-Photonen-Prozesse dominieren, mit solchen verglichen werden, an denen Ein-Photonen-Prozesse überwiegen. Eine Korrelation dieser lokalen Emissionsmaxima ist offensichtlich bei einem Vergleich mit der Hg-Lampe nicht gegeben.

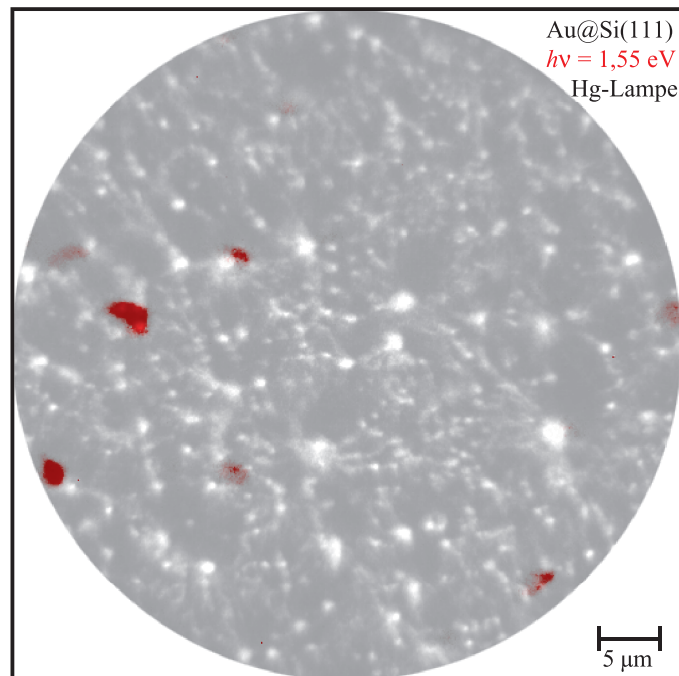


Abbildung 6.22: Vergleich der PEEM-Bilder aus den Abbildungen 6.19 und 6.21. Die Betrachtungsfelder beider Bilder sind identisch. Die nachträglich rot eingefärbten Bereiche sind der Anregung durch die Laserimpulse zuzuordnen.

Da die Elektronenausbeute Y bei einem Mehr-Photonen-Prozess der Ordnung q gemäß Gleichung 6.1 von der Intensität I der anregenden Strahlung abhängt [5], sollte ein Drei-Photonen-Prozess viel empfindlicher von der Intensität abhängen als ein Ein-Photonen-Prozess,

$$Y \propto I^q. \quad (6.1)$$

Geringe Intensitätsänderungen an der Oberfläche, die beispielsweise durch eine strukturell bedingte Feldverstärkung auftreten, können bei Drei-Photonen-Prozessen zu einer starken Änderung der Ausbeute führen. Um diesen Sachverhalt quantitativ zu erfassen, wurde eine Stelle starker Photoemission zunächst mit frequenzverdoppelten Impulsen angeregt, deren elektrisches Feld senkrecht zur Oberflächennormalen polarisiert ist. Abbildung 6.23 zeigt ein PEEM-Bild eines Ausschnitts des Goldfilms, in dem mehrere Stellen starker Photoemission zu sehen sind. Das Bild entstand durch Mittelung über 8 Aufnahmen mit einer Belichtungszeit von jeweils 5 Sekunden. Abbildung 6.24 auf Seite 100 zeigt erneut eine Montage eines Bildausschnitts, wo Drei-Photonen-Prozesse (rot) mit Zwei-Photonen-Prozessen lokal verglichen werden können.

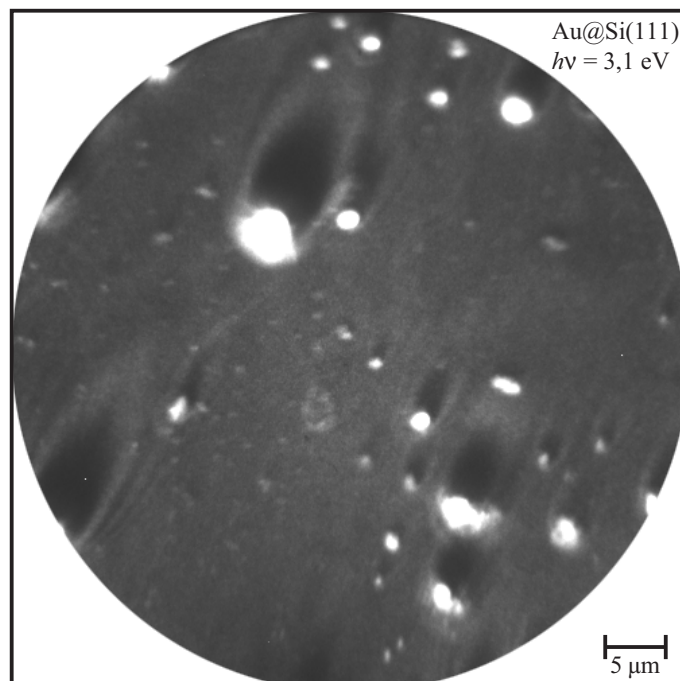


Abbildung 6.23: PEEM-Abbildung eines Au-Films auf einer Si(111)-Oberfläche (FoV 50 μm). Die Anregung erfolgte durch ultrakurze Laserimpulse mit einer Wellenlänge von 400 nm.

Es sind ferner die beiden Bildbereiche (engl. **Regions Of Interest**, ROI) A und B markiert, in denen eine starke Photoemission zu verzeichnen ist. Durch eine Vermessung des Beugungsmusters, das durch eine Erhebung im Bereich A verursacht wird, können

nun Rückschlüsse auf die räumliche Ausdehnung dieser Erhebung gezogen werden.

Das Verhältnis der Strukturhöhe H zu ihrer lateralen Ausdehnung a folgt gemäß [16] aus nachstehender Gleichung 6.2

$$\frac{a}{H} = \frac{\pi r_D \sin(90^\circ - \alpha_i)}{b_0 \lambda}, \quad (6.2)$$

wobei $b_0 \cong 3,8$ die erste Nullstelle der (einfachen) Besselfunktion erster Ordnung ist, $\lambda = 400 \text{ nm}$ die Wellenlänge des anregenden Impulses und r_D der Radius des dunklen Ringes ist, der das erste Beugungsmaximum bildet. Bei einer Ausdehnung von $a = 5 \mu\text{m}$ ergibt sich daraus für die Höhe der untersuchten Strukturanomalie ein Wert von etwa $13 \mu\text{m}$.

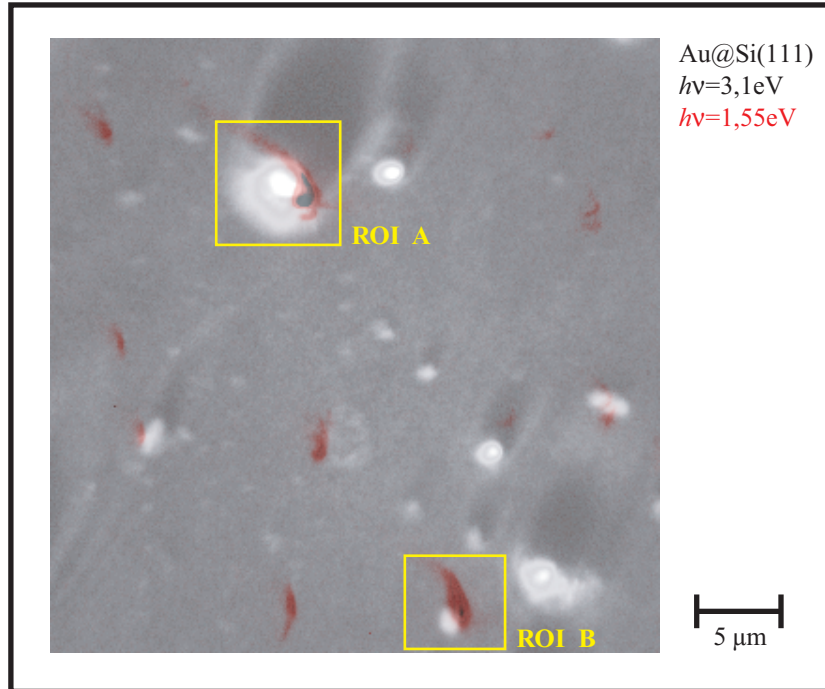


Abbildung 6.24: Zu Vergleichszwecken übereinandergelegte Ausschnitte zweier PEEM-Bilder eines Au-Films auf einer Si(111)-Oberfläche (FoV $50 \mu\text{m}$). Die Anregung erfolgte durch ultrakurze Laserimpulse mit einer Wellenlänge von 800 nm (rot eingefärbt) und mit 400 nm (grau). Die Emissionsprofile der Stellen starker Emission am oberen und unteren Bildrand (ROI A und ROI B, gelb markiert) wurden für die Auswertung vermessen.

Die spitze Oberflächenstruktur hat demnach eine Abmessung von etwa $5 \times 5 \times 13 \mu\text{m}^3$. Nimmt man an, dass ihre geometrische Form der eines Zylinders mit aufgesetzter Halbkugel entspricht, so ergibt sich ein Spitzenradius von $2,5 \mu\text{m}$. Die dort entstehende Feldüberhöhung kann mit den in Kapitel 1, Abschnitt 1.2.4 genannten Gleichungen 1.10 und

1.11 abgeschätzt werden: Bei einer hier gegebenen Impulsenergie von $E = 25 \mu\text{J}$, einer Impulsdauer von $\tau_0 = 50 \text{ fs}$ und bei einem Strahlprofil (FWHM) von $A = 1 \text{ mm}^2$ erhält man eine Spitzenintensität von $I = 5 \cdot 10^{10} \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ und gemäß Gleichung 1.12 ein elektrisches Feld von $\mathcal{E} = 6,2 \cdot 10^8 \frac{\text{V}}{\text{m}}$. Aus den PEEM-Daten ergibt sich ein Überhöhungsfaktor $\beta = 7,2$, so dass für das überhöhte Elektrische Feld \mathcal{E}_{Tip} gilt:

$$\mathcal{E}_{Tip} = \beta \mathcal{E} = 4,5 \cdot 10^9 \frac{\text{V}}{\text{m}} \quad (6.3)$$

Ab einer Feldstärke von $10^9 \frac{\text{V}}{\text{m}}$ würde man an einer Spitze bereits Feldemissionen erwarten. Die Abschätzung der Feldüberhöhung um einen Faktor 7,2 bedeutet im Falle eines Zwei-Photonen-Prozesses, wie er dem PEEM-Bild in Abbildung 6.23 zugrunde liegt, eine Verstärkung der Elektronenausbeute um einen Faktor $(7,2)^4 = 2.700$.

Das in Abbildung 6.25 gezeigte diagonale Linienprofil des Bereiches A (Abb. 6.24) liefert einen ähnlichen Wert: Die Elektronenausbeute beziehungsweise die Anzahl der detektierten Ereignisse ist im Zentrum der stark emittierenden Stelle auf der Probe etwa 2.500 mal höher als in ihrer Umgebung. Es kann also davon ausgegangen werden, dass die Ursache für die Bereiche starker Emission spitzenartige Strukturen mit Abmessungen von einigen μm auf der Probenoberfläche sind.

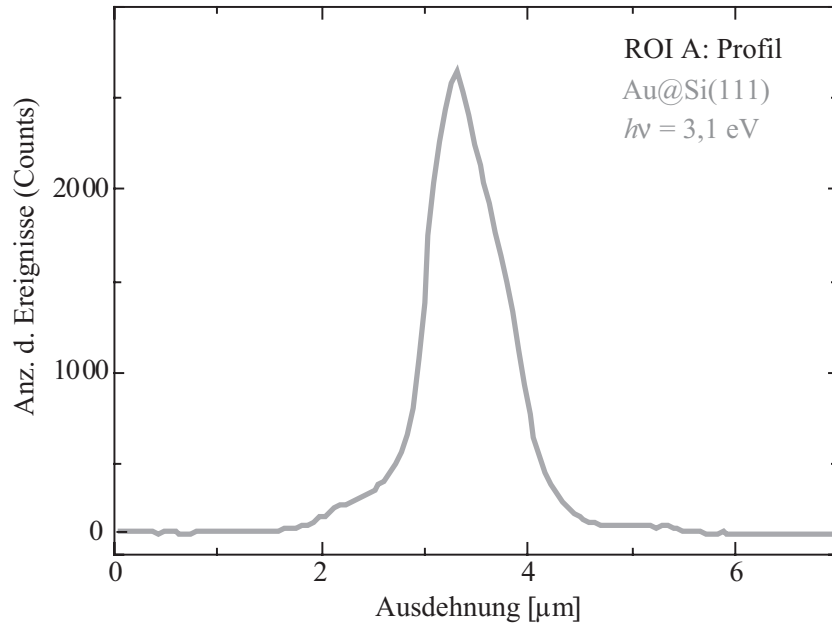


Abbildung 6.25: Diagonales Linienprofil des markierten Bereiches A in Abb. 6.24.

Darüber hinaus erscheinen durch Variation der Polarisationsrichtung des eingestrahnten Lichtes unterschiedliche Bereiche in Abbildung 6.24 unterschiedlich hell. Das Maximum der Photoemission bei einer Anregung mit der fundamentalen Frequenz im Bereich A

tritt bei s-polarisiertem Licht auf, während in Bereich B dies bei einer Drehung der Polarisationsrichtung um etwa 70° der Fall ist. Die Ursache dieser lokalen Polarisationsrichtungsabhängigkeit liegt möglicherweise in einer Änderung der Orientierung der beleuchteten Strukturen auf der Probenoberfläche.

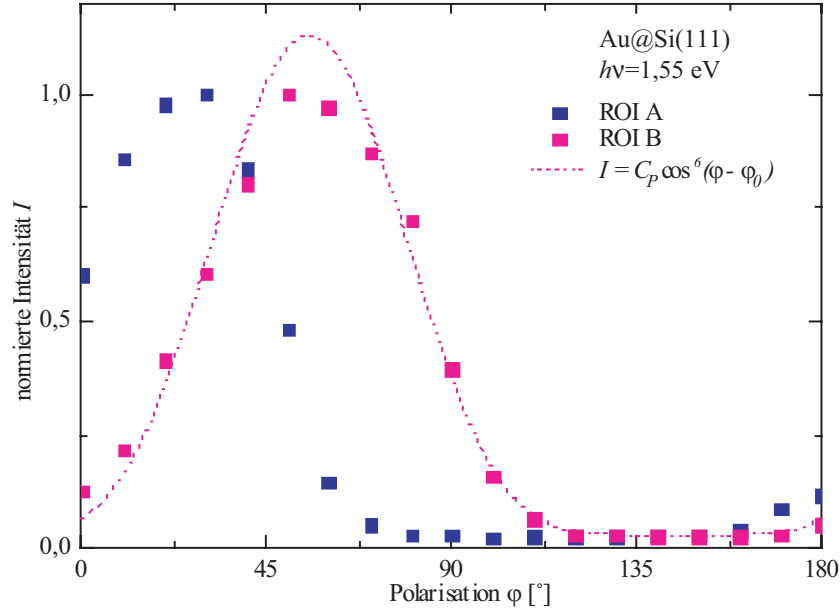


Abbildung 6.26: Emissionsstärke in den Bereichen ROI A (blau) und ROI B (magenta) in Abhängigkeit der Polarisationsrichtung des elektrischen Feldes der anregenden Laserimpulse. An die gemessenen Werte im Bereich ROI B wurde eine Funktion gemäß $I \propto \cos^6(\varphi - \varphi_0)$ angepasst (gestrichelte Linie).

In Abbildung 6.26 wird die Stärke der Photoemission I in den Bereichen A und B in Abhängigkeit der Richtung der Polarisation φ der eingestrahlten Welle graphisch dargestellt. Die Drehung der Polarisationsrichtung erfolgte im Experiment mit einer Halbwellenplatte, die im Strahlengang des Lasers mit einer Winkelskala drehbar gelagert ist. An die Daten aus dem Bereich B wurde eine Funktion angepasst, die proportional zur einer geradzahligen Potenz der Cosinus-Funktion ist. Es ergab sich eine gute Übereinstimmung bei der sechsten Potenz: $I \propto \cos^6(\varphi - \varphi_0)$, wobei $\varphi_0 \cong 50^\circ$ eine Konstante ist. Die Projektion des elektrischen Feldvektors \mathcal{E} auf die Probenoberfläche ist gegeben durch

$$\mathcal{E} \propto \cos(\varphi - \varphi_0), \quad (6.4)$$

so dass für die Intensität I_0 des anregenden Impulses gilt:

$$I_0 \propto \cos^2(\varphi - \varphi_0). \quad (6.5)$$

Für die gemessene Stärke der Photoemission I gilt gemäß der angepassten Funktion:

$$I \propto [\cos^2(\varphi - \varphi_0)]^3, \quad (6.6)$$

was wiederum darauf schließen lässt, dass die emittierten Elektronen überwiegend einem Drei-Photonen-Prozess entstammen. Im Hinblick auf die Beantwortung der Frage nach dem Ursprung der energiereichen Elektronen in den MPPE-Spektren, liegt daher die Vermutung nahe, dass es lokal aufgrund der Überhöhung der elektrischen Feldstärke des anregenden Lasers zu einer thermisch assistierten Photoemission kommen könnte.

Schlussfolgerungen

Im Gegensatz zur herkömmlichen Photoelektronen-Spektroskopie mit kontinuierlich leuchtenden Lichtquellen zur Anregung der Elektronenemission können bei Verwendung hochintensiver Laserimpulse neue Phänomene bei den Vorgängen der Photoemission beobachtet werden, die zunächst als Mehr-Photonen-Prozesse verstanden werden können. Durch die Verwendung ultrakurzer Impulse zur Anregung der Metallelektronen ist es möglich, auch mit Photonenenergien unterhalb der Austrittsarbeit Photoelektronen durch die simultane Absorption zweier oder mehrerer Photonen zu beobachten.

Die detaillierte Beschreibung der beteiligten Vorgänge kann jedoch unter Umständen sehr kompliziert sein. Dies konnte am Beispiel der Existenz hochenergetischer Elektronen, die aufgrund einer einfachen Energiebilanz bei der Photoemission nicht zu erwarten gewesen wäre, ausführlich demonstriert werden. Über die vollständige Ursache derart schneller Photoelektronen können gegenwärtig nur Vermutungen angestellt werden. In diesem Zusammenhang konnte mit ortsaufgelösten Photoemissions-Untersuchungen gezeigt werden, dass die Beschaffenheit der Oberfläche im Hinblick auf strukturell bedingte Überhöhungen des anregenden elektrischen Feldes in jedem Fall mit zu berücksichtigen ist.

Von aktuellem Interesse innerhalb der Festkörperphysik ist das dynamische Verhalten der angeregten und relaxierenden Metallelektronen. Für die zeitaufgelösten Photoemissions-Untersuchungen, denen sich das folgende Kapitel widmen wird, konnte bereits mit den hier vorgestellten Ergebnissen zur laserinduzierten Photoemission ein solides, experimentelles Fundament gelegt werden.

Kapitel 7

Zeitaufgelöste UV-Photoelektronenspektroskopie

Das wissenschaftliche Hauptziel dieser Arbeit ist die Beobachtung der Dynamik angeregter Elektronen im Festkörper. Zur Beobachtung der Lebensdauer beteiligter elektronischer Energieniveaus können die bereits in mehreren Ausführungen beschriebenen Verfahren der Bestimmung der Elektronenenergieverteilung mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie durch eine optische Pump-Abfrage-Methode ergänzt werden. Eine ausführliche Beschreibung dieser Ergänzung erfolgte bereits in Kapitel 1, Abschnitt 1.3. Eine anschauliche Darstellung der technischen Umsetzung in der apparativen Umgebung des Photoelektronenspektrometers und den daran angekoppelten optischen Aufbauten und ihren notwendigen Modifikationen ist dem Leser bereits in Kapitel 3, Abschnitt 3.1 begegnet.

Die Erweiterung der Photoelektronenspektroskopie durch die Pump-Abfrage-Methode führt zur zeitaufgelösten Photoelektronenspektroskopie. Bei Verwendung von Impulsen aus dem ultravioletten Spektralbereich zur Erzeugung eines Photoemissionsspektrums wird hier die Bezeichnung zeitaufgelöste UPS oder TRUPS verwendet. Neben einer Fülle denkbarer Anwendungen liefert dieses stroboskopische Spektroskopieverfahren mit einer Zeitauflösung im Sub-Pikosekunden-Bereich hier die Möglichkeit, der Echtzeitbeobachtung thermalisierender und relaxierender Metallelektronen, die sich infolge einer kurzzeitigen, optischen Anregung in einem extremen, thermischen Nichtgleichgewicht befinden.

Experimentell stehen hier mehrere Möglichkeiten zur Verfügung, wie die Dynamik der Elektronen im Metall beobachtet werden kann. Die Unterschiede der einzelnen Verfahren besteht zum einen in der Art der Anregung der Elektronen und zum anderen in der Weise, wie die Photoelektronen erzeugt beziehungsweise abgefragt werden. Analog zu den im vorherigen Kapitel beschriebenen Photoemissionsprozessen wird auch in diesem Kapitel zwischen Ein- und Mehr-Photonenprozessen unterschieden.

Zu einer inzwischen gängigen Methode zur Untersuchung von Lebensdauern elektronischer Energieniveaus hat sich die Zwei-Photonen-Photoemission (2PPE) in ihrer optischen Pump-Abfrage-Version entwickelt [102]. Im Gegensatz zu den in der Regel energieintegrierenden Methoden können bei der zeitaufgelösten Erweiterung der Photoemissionsspektroskopie mit Zwei-Photonen-Anregung Lebensdauern beteiligter Niveaus zusätzlich energieaufgelöst betrachtet werden. Mit dieser Methode soll daher die Dynamik der Be- und Entvölkerung beteiligter Niveaus zunächst untersucht werden. Die Ergebnisse dieser Untersuchung werden im folgenden Abschnitt präsentiert.

Zum Studium der ultraschnellen Dynamik der Metallelektronen wurden hier erneut Goldfilme als Probenmaterial verwendet. Verglichen mit Silber sind die Thermalisierungszeiten heißer Elektronen in Gold etwas länger [23]. Dieser Umstand ist darauf zurückzuführen, dass die angeregten Elektronen durch die d-Band Elektronen in Gold besser abgeschirmt werden als dies in Silber der Fall wäre. Das liefert im Hinblick auf die Ansprüche hinsichtlich der Zeitauflösung bei der TRUPS hier den Anlass, Gold gegenüber Silber den Vorzug zu geben. Verglichen mit anderen Materialien hat ein dünner Goldfilm darüber hinaus zwei weitere, wichtige Vorzüge: Es ist dies zunächst die elektronische Wärmekapazität, die bei Gold vergleichsweise gering ist. Dadurch können bei geringer Intensität anregender Laserimpulse bereits relativ hohe Temperaturen im Elektronengas erzeugt werden. Ferner hat die Verwendung dünner Metallfilme grundsätzlich den Vorteil, dass eine Energiedissipation durch Elektronendiffusion weitgehend ausgeschlossen werden kann [32]. Aus all diesen Motiven werden in den Experimenten, die in diesem Kapitel im folgenden beschrieben werden, ausschließlich dünne Goldfilme für die Photoemission verwendet. Die Herstellung dieser Filme erfolgte nach dem in Kapitel 4, Abschnitt 4.2 beschriebenen PVD-Verfahren.

7.1 Zeitaufgelöste Zwei-Farben-2PPE

Wie bereits in Kapitel 6, Abschnitt 6.2 erwähnt wurde, vermag die 2PPE Eigenschaften virtueller oder reeller Zwischenniveaus zu entschlüsseln, die bei einem Zwei-Photonen-Photoemissionsprozess beteiligt sind. Präzisen Zugang zur Lebensdauer aller beteiligten Niveaus und somit zum Verständnis der Dynamik der angeregten Elektronen liefert nun die zeitaufgelöste Zwei-Photonen-Photoelektronenspektroskopie. Da die Anregung der Elektronen mit fundamentalen Pump-Impulsen der Wellenlänge 800 nm erfolgt, und die Photoemission der angeregten Elektronen mit zeitlich variabel verzögerten, frequenzverdoppelten Abfrage-Impulsen der Wellenlänge 400 nm, ist von einer Zwei-Farben-2PPE die Rede.

Abbildung 7.1 zeigt schematisch den optischen Aufbau, mit dem auf einem dünnen Goldfilm eine zeitaufgelöste 2PPE-Untersuchung durchgeführt wurde. Dieser Aufbau ist mit dem in Abbildung 6.10 auf Seite 87 insofern fast identisch, als nun zusätzlich in der Fraktion des Pump-Impulses eine schrittmotorgesteuerte Verzögerungsbühne eingesetzt wurde, um die Impulse zeitlich zueinander zu verzögern. Die

räumliche Übereinstimmung der Pump- und Abfrageimpulse kann, wie bereits beschrieben, auf einer Referenzstrecke außerhalb des Vakuums mit Hilfe eines Klappspiegels und einer CCD-Kamera überprüft werden. Die zeitliche Übereinstimmung der Ankunft beider Impulse ergibt sich aus dem Photoemissionssignal: Erst bei gleichzeitiger Ankunft wird - bei hinreichend schwach gewählter Fluenz zur Vermeidung einer Mehr-Photonen-Photoemission - die Austrittsarbeit der Probe überwunden und man detektiert Photoelektronen.

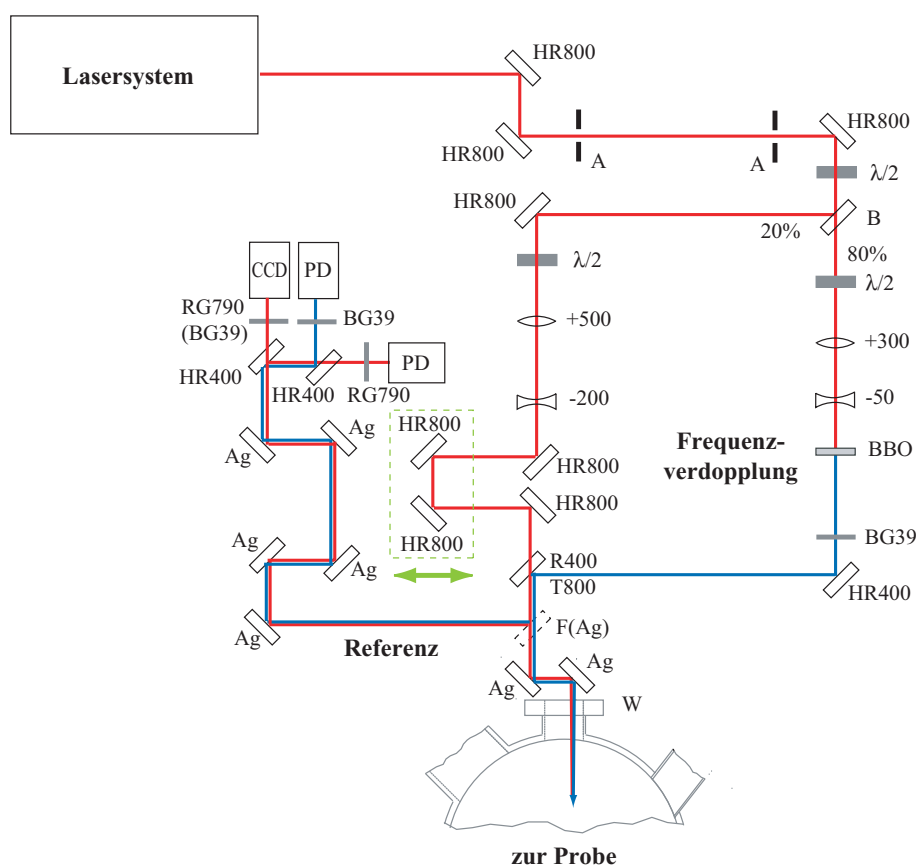


Abbildung 7.1: Schematische Darstellung des optischen Aufbaus bei der zeitaufgelösten Zwei-Photonen-Photoemissionsspektroskopie. Die Zeitverzögerung der beteiligten Impulse erfolgt durch Verschiebung der Verzögerungsbühne (gestrichelter grüner Kasten).

Aus einer Pump-Abfrage-Serie gemessener Photoemissionsspektren für Verzögerungszeiten von ± 300 fs ist in Abbildung 7.2 der besseren Übersichtlichkeit wegen eine Auswahl von nur sechs Spektren exemplarisch dargestellt. Die Fluenzen wurden in diesem 2PPE-Experiment so gewählt, so dass der frequenzverdoppelte Abfrage-Impuls alleine keine Photoelektronen erzeugt ($F_{a, 400} = 0,01 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$) und der fundamentale Pump-Impuls erzeugt ohne den Abfrage-Impuls weniger als ein Elektron pro Impuls ($F_{a, 800} = 0,03 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$). Dadurch verfügen sämtliche Spektren über einen schwachen Unter-

grund. Bei stärkerer Reduktion der absorbierten Fluenz des Pump-Impulses konnte kein kooperativer Effekt beider Impulse beobachtet werden, wodurch eine untergrundfreie Zwei-Photonen-Photoemission hier nicht möglich war.

Die maximale Anzahl der gezählten Photoelektronen variiert bei Addition der beiden Impulse auf der Probenoberfläche je nach Verzögerung zwischen weniger als hundert und einigen tausend Ereignissen pro Energieintervall. In jedem Spektrum wurden 500.000 Ereignisse gezählt, so dass bei einer mittleren Zählrate von etwa 500 Ereignissen pro Sekunde ein einzelnes Spektrum in 15 Minuten aufgenommen wurde.

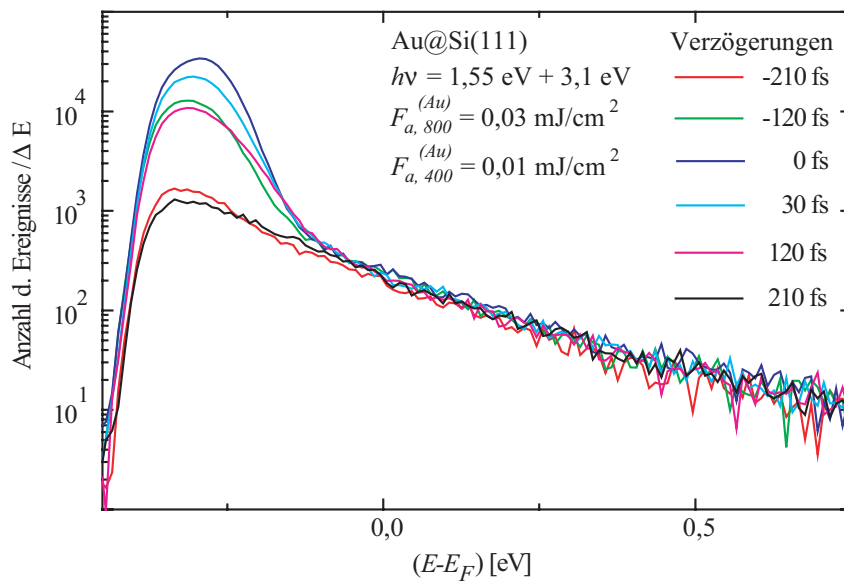


Abbildung 7.2: Exemplarische Auswahl von sechs Photoemissionsspektren der zeitaufgelösten Zwei-Farben Zwei-Photonen-Photoelektronenspektroskopie eines 20 nm dünnen Goldfilms auf Si(111). Angeregt wurde mit IR-Pump-Impulsen ($1,55 \text{ eV}$ oder 800 nm , $F_a = 0,03 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$). Das Abfragen erfolgte mit frequenzverdoppelten Impulsen ($3,1 \text{ eV}$ oder 400 nm , $F_a = 0,01 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$). Pump- und Abfrage-Impuls stimmen räumlich auf der Probe überein. Die zeitliche Verzögerung zwischen Pump-Impuls und Abfrage-Impuls ist in der Legende angegeben. Negative Verzögerungen bedeuten, dass der Pump-Impuls zeitlich nach dem Abfrage-Impuls auf der Probe eintrifft. Bei zeitgleicher Ankunft beider Impulse (Verzögerung 0 fs , dunkelblaue Kurve) ist eine nennenswerte Ausbeute an photoemittierten Elektronen zu verzeichnen. Dieser Umstand wird hier durch die logarithmische Darstellung etwas verschleiert. Hingegen deutlich zu erkennen ist die Tatsache, dass auch bei starken Verzögerungen (beispielsweise -210 fs , schwarze Kurve) noch eine Photoemission stattfindet, die von dem IR-Pump-Impuls verursacht wird. Dieses zeitaufgelöste 2PPE-Experiment ist somit untergrundbehaftet.

Negative Verzögerungen zwischen dem Pump- und dem Abfrage-Impuls bedeuten prinzipiell, dass der Abfrage-Impuls zeitlich vor dem Pump-Impuls auf die Metallprobe trifft. Anschaulich kann die negative Verzögerung auf zwei verschiedene Arten interpre-

tiert werden: Sie entspricht bei einer gegebenen Impulswiederholrate von 1 kHz einer extrem langen Verzögerung von etwa einer Millisekunde. Da die optische Anregung des elektronischen Systems in einem metallischen Festkörper aber bereits spätestens nach einigen wenigen Pikosekunden wieder relaxiert ist [100], sollte bei einer derart langen Verzögerung kein Effekt des Pump-Impulses mehr zu sehen sein. Dieser Fall entspräche einem Abfragen der Probe ohne Pump-Anregung. Die andere Interpretation der negativen Verzögerung entspricht schlicht einer Vertauschung von Pump- und Abfrage-Impuls. Da Pump- und Abfrage-Impuls bei diesem (zweifarbigen) Zwei-Photonen-Photoemissions-Experiment unterschiedliche Wellenlängen haben, bedeutet eine Vertauschung der beiden Impulse insofern eine Änderung der Anregung, als unterschiedliche Energieniveaus beteiligt sind.

In dem Schema in Abbildung 7.4 auf Seite 111 werden die beiden möglichen energetischen Übergänge miteinander verglichen. Sollten die beteiligten Energieniveaus unterschiedliche Lebensdauern besitzen, müsste sich ein Spektrum mit negativer Verzögerung $-t$ von einem Spektrum mit positiver Verzögerung $+t$ unterscheiden.

Ein solcher Unterschied ist in sämtlichen Spektren, von denen einige in Abbildung 7.2 exemplarisch zu sehen sind, zunächst nicht zu finden. Zur genaueren Untersuchung dieser Fragestellung wurde in Abbildung 7.3 das Korrelationsintegral der Elektronenausbeuten beider Impulse dargestellt. Dazu wurde die Anzahl der Ereignisse pro Energieintervall über die Gesamtenergie integriert und gegen die Verzögerungszeit t aufgetragen. An diese Werte wird jeweils für negative und für positive Verzögerungszeiten ein Flügel einer Gauß-Funktion angepasst. Ihre (vollen) Halbwertsbreiten (FWHM) betragen jeweils 100 ± 5 fs für $E - E_F < 0$ und 130 ± 5 fs bei $E - E_F > 0$. Die Fehlerangaben resultieren aus den möglichen Toleranzen bei der Wahl der Parameter der an die etwa 20 Messpunkte angepassten Gauß-Funktionen. Im positiven Teil der Messwerte wurde exemplarisch ein Fehlerbalken eingetragen. Er resultiert aus der Abweichung der ermittelten Integrale wiederholt aufgezeichneter Photoemissionsspektren. Die Halbwertsbreiten des positiven und des negativen Flügels unterscheiden sich um lediglich etwa 30 fs.

In Abbildung 7.3 ist dennoch eine Asymmetrie des Korrelationssignals zu erkennen. Bei den positiven Verzögerungszeiten, wo der IR-Pump-Impuls zeitlich vor dem Abfrage-Impuls eintrifft, wird der niedrigere Zwischenzustand $|\nu_1\rangle$ bevölkert, bei den negativen Verzögerungen ist $|\nu_2\rangle$ beteiligt. In Kapitel 1, Abschnitt 1.2.2 wurde bereits darauf hingewiesen, dass dieser niedrigere (Zwischen-)Zustand eine längere Lebensdauer hat als der höhere [79, 102]. Diese Eigenschaft der Energieniveaus wird zwar durch die Asymmetrie der gemessenen Korrelationsfunktion aus Abbildung 7.3 bestätigt, eine vollständige Aussage über die Lebensdauer der beteiligten Niveaus kann jedoch nicht gemacht werden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich die Impulsdauern von Pump-Impuls und Abfrage-Impuls unterscheiden. Auf diesen Unterschied wurde bereits in Kapitel 2 Bezug genommen. Eine eindeutige Aussage hinsichtlich der Le-

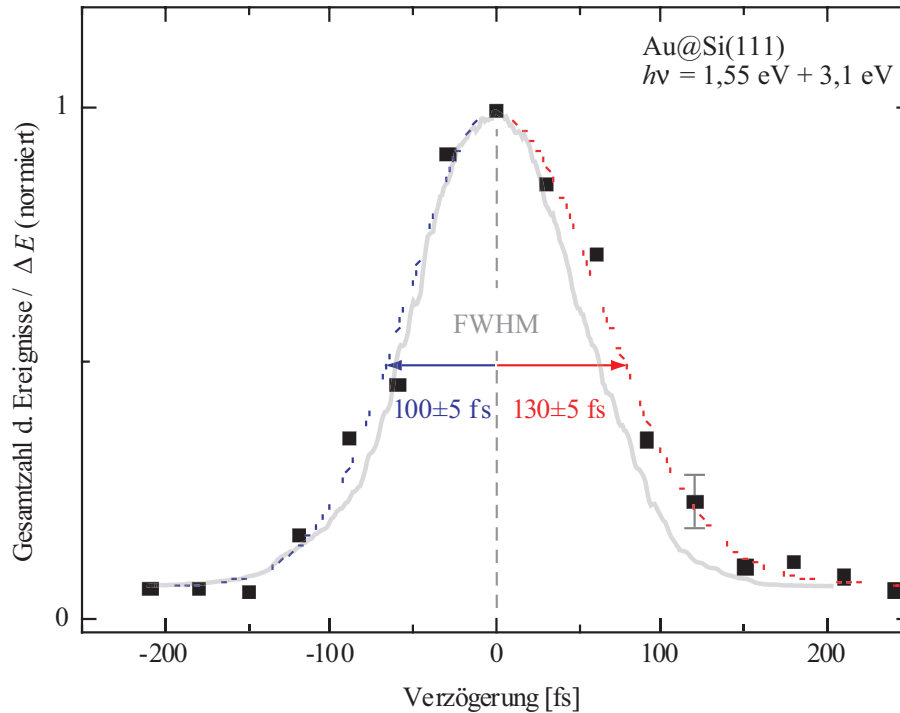


Abbildung 7.3: Kreuzkorrelationsfunktion der zeitaufgelösten 2PPE. Die energieintegrierte Photoemissionsausbeute ist gegen die Verzögerungszeit der (zweifarbigen) Impulse normiert aufgetragen. Sowohl an die Werte bei negativen (blau) als auch bei positiven Verzögerungen (rot) wurde jeweils eine Gauß-Funktion angepasst (gestrichelte Linien) und ihre volle Halbwertsbreite angegeben (FWHM). Sie beträgt in negativen Flügel 100 ± 5 fs und im positiven Flügel 130 ± 5 fs. Die Toleranzen ergeben sich aus der Wahl der Parameter bei der Anpassung der Gauß-Funktion. Ein Fehlerbalken ist exemplarisch bei +130 fs zu sehen. Die graue Kurve zeigt zum Vergleich einen Ausschnitt einer rein optischen, im Referenzarm des Aufbaus gemessenen Kreuzkorrelationsfunktion bei identischer Impulskombination. Die Quelle dieses Ausschnitts ist die optische Kreuzkorrelationsmessung, die bereits in Abbildung 2.4 auf Seite 30 gezeigt wurde.

bensdauer der beteiligten Niveaus macht eine Entfaltung der Korrelation aus Abbildung 7.3 mit den jeweiligen Impulsprofilen nötig. Da für die Impulsdauer aber am Ort der Probe lediglich eine Abschätzung vorlag, die weniger als 50 fs beträgt, kann für die Lebensdauern der Energieniveaus eine sehr grobe Näherung abgegeben werden, die unterhalb von 100 fs liegt¹. Aus diesem Grund wurde in Abbildung 7.3 zum Vergleich zusätzlich ein Ausschnitt der optischen Kreuzkorrelation gemäß Abbildung 2.4 auf Seite 30 eingetragen (graue, durchgezogene Kurve in Abb. 7.3). Die rein optisch erzeugte Kreuzkorrelation zeigt nur eine minimale Asymmetrie, die vollen Halbwertsbreiten der halbseitig angepassten Gauß-Funktionen sind mit 87 ± 1 fs (negative Verzögerungen) und 93 ± 1 fs (positive Verzögerungen) nahezu identisch. Insofern ist die Asymmetrie

¹ Da es sich nicht um eine Ein-Photonen-Photoemission handelt, kann hier die Breite der Korrelationsfunktion bei negativen Verzögerungen nicht zur Bestimmung der Zeitauflösung herangezogen werden. Mehr dazu in der Fußnote auf Seite 117.

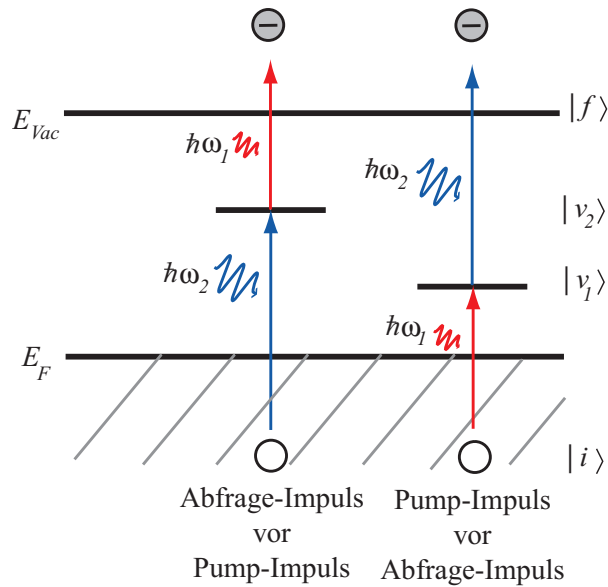


Abbildung 7.4: Schematische Darstellung der Zwei-Farben 2PPE: Wenn der Pump-Impuls zeitlich vor dem Abfrage-Impuls eintrifft (rechts), wird das niedrigere Energieniveau $|\nu_1\rangle$ bevölkert.

der Photoemissions-Kreuzkorrelations-Messung auf einen Lebensdauer-Effekt zurückzuführen. Ohne eine exakte Kenntnis der Impulsdauern der an der Zwei-Farben 2PPE beteiligten Laserimpulse bleibt eine Quantifizierung der Lebensdauern aber immer nur ein geschätzter Wert.

Schlussfolgerung

Es konnte aufgrund der ausreichenden Intensität der Laserimpulse gezeigt werden, dass auch zeitaufgelöste 2PPE-Untersuchungen an Metalloberflächen möglich sind. Der stets vorhandene Untergrund in den Spektren suggeriert jedoch, dass die Probe geheizt wird. Unabhängig von der Reihenfolge der eintreffenden Pump- und Abfrage-Impulse haben die Photoemissionsspektren immer etwa die gleiche Gestalt. Ein Heizen der Probe sowohl durch den fundamentalen (Pump-)Impuls, als auch durch den frequenzverdoppelten (Abfrage-)Impuls kann daher nicht völlig ausgeschlossen werden.

Bei exakter Kenntnis des zeitlichen Verhaltens der anregenden und abfragenden Impulse ist eine Bestimmung der Lebensdauern elektronischer Niveaus möglich, die an der 2PPE beteiligt sind. Da zumindest für die Impulsdauer der frequenzverdoppelten Impulse lediglich eine Abschätzung vorlag, konnte die Auswertung der 2PPE-Spektren hinsichtlich des zeitlichen Verhaltens relaxierender oder gar thermalisierender Elektronen nur eingeschränkt erfolgen.

Zur Beseitigung dieser Schwierigkeit bei der Interpretation des dynamischen Verhaltens der Elektronen erscheint die Beschränkung auf eine Ein-Photonen-Photoemission (1PPE) sinnvoll. In Kapitel 6, Abschnitt 6.1 wurden bereits nicht-zeitaufgelöste Untersuchungen mehrerer 1PPE-Prozesse vorgestellt. Im nächsten Abschnitt soll daher das zeitliche Verhalten thermalisierender Elektronen mit der zeitaufgelösten 1PPE vorgestellt werden.

7.2 Zeitaufgelöste 1PPE

Alternativ zur zeitaufgelösten 2PPE bietet die zeitaufgelöste 1PPE den Vorteil, dass der abfragende UV-Impuls bereits durch das Photoemissionsspektrum die Elektronenenergieverteilung abbildet, die durch einen aufheizenden IR-Pump-Impuls verändert werden kann. Eine klare Unterscheidung zwischen dem heizenden und dem abfragenden Laserimpuls sollte dadurch ohne weiteres möglich sein. Lediglich bei starker Anregung durch die IR-Impulse kann es gemäß den Ergebnissen aus Kapitel 6, Abschnitt 6.3 hier bei den Experimenten zur zeitaufgelösten 1PPE zusätzlich zu Mischprozessen aus Ein- und Mehr-Photonen-Photoemissionen kommen.

Wie im Abschnitt 6.1 des Kapitels 6 bereits ausführlich berichtet wurde, eignen sich für spektroskopische Untersuchungen der Fermi-Kante in der Elektronenverteilung eines dünnen Goldfilms frequenzverdreifachte Impulse mit einer Photonenenergie von 4,65 eV. Für die zeitaufgelöste 1PPE sollen sie nun als Abfrageimpulse eingesetzt werden.

Durch unmittelbar zuvor eintreffende fundamentale IR-(Pump-)Impulse mit einer Photonenenergie von 1,55 eV werden die Elektronen bevorzugt geheizt [43], so dass sie sich nicht mehr im thermischen Gleichgewicht befinden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der energetische Abstand der d-Band-Elektronen zur Fermi-Energie mit etwa 2,45 eV deutlich größer ist, als die Energie der anregenden Photonen. Intrabandübergänge sind daher kaum zu erwarten.

In Kapitel 1, Abschnitt 1.2.2 wurde schon gesagt, dass die Dissipation der überschüssigen Elektronenenergie auf einer sehr kurzen Zeitskala erfolgt. Dies geschieht sowohl während der optischen Anregung als auch danach zunächst durch e - e -Stöße, wodurch das Elektronengas thermalisiert. Die Stoßzeiten schwach angeregter Elektronen sind dabei größer als die stark angeregter Elektronen [79]. Insofern kann aus dem transienten Verhalten energetisch stark angeregter Elektronen nicht ohne weiteres ein Rückschluss auf die Thermalisierung des Elektronengases gezogen werden. Dieser Umstand macht die Pump-Abfrage-Methode der zeitaufgelösten 1PPE mit frequenzverdreifachten Impulsen zur Beobachtung der Thermalisierung heißer Elektronen zu der Methode der ersten Wahl.

Eine Beschreibung dieser Methode erfolgte in Kapitel 1, Abschnitt 1.3. Mit ihr kann ausschließlich das transiente Verhalten solcher Elektronen beobachtet werden, deren Energien in unmittelbarer Nähe zur Fermi-Energie liegen oder nur schwach darüber. Denn es sind jene schwach angeregten Elektronen, aus denen sich eine neue Fermi-Dirac-Verteilung etablieren wird. Der für die zeitaufgelöste 1PPE verwendete optische Aufbau wurde bereits in Abbildung 3.1 auf Seite 36 vollständig präsentiert. Zur Überwachung der (absorbierten) Fluenzen sowie der räumlichen Übereinstimmung der beteiligten Impulse dient der optische Referenzarm. Die zeitliche Verzögerung zwischen Pump- und Abfrage-Impuls erfolgt analog zu der zeitaufgelösten 2PPE aus dem vorhergehenden Abschnitt durch lineare Verschiebung einer Verzögerungsstrecke.

Für die Überprüfung der Gleichzeitigkeit der Ankunft beider Impulse steht in diesem Experiment lediglich ein indirektes Verfahren zur Verfügung. Aus den 2PPE-Experimenten ist die Position der Verzögerungsbühne bekannt, bei denen der IR-Pump-Impuls und der frequenzverdoppelte Abfrage-Impuls gleichzeitig die Probe erreichen. Durch das Einbringen eines zweiten nichtlinearen BBO-Kristalls mit einer Dicke von 0,3 mm in den optischen Aufbau aus Abbildung 7.1 (siehe S. 107) erfahren die somit frequenzverdreifachten Impulse eine zusätzliche Dispersion gegenüber den frequenzverdoppelten Impulsen. Daraus ergibt sich eine Abschätzung für die neue Position der Verzögerungsbühne, bei der die frequenzverdreifachten Abfrage-Impulse und die IR-Pump-Impulse gleichzeitig die Metallprobe erreichen sollten. Eine exakte Überprüfung dieser Gleichzeitigkeit kann nur durch Betrachtung der Änderungen in den Photoemissionsspektren erfolgen.

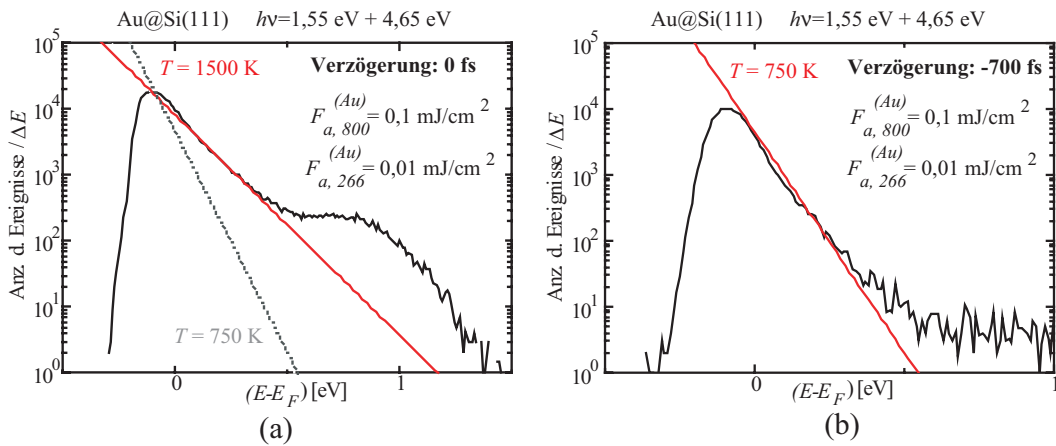


Abbildung 7.5: Vergleich zweier UPS-Spektren von 20 nm Au auf Si(111). Im linken Spektrum (a) ist sehr deutlich eine Nichtgleichgewichtsverteilung der Elektronenenergien zu erkennen, das rechte Spektrum (b) zeigt eine ungestörte Verteilung. In beide Spektren wurden Boltzmann-Funktionen an die Fermi-Kante angepasst (rot). Mit ihren Steigungen lässt sich eine Abschätzung der Temperaturänderung des aufgeheizten Elektronengases machen: Sie beträgt $1500 \text{ K} - 750 \text{ K} = 750 \text{ K} = \Delta T_{El}$ bei einer absorbierten Fluenz der anregenden IR-Impulse von $0,1 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$.

Eine Momentaufnahme einer starken Nicht-Gleichgewichtsverteilung optisch angeregter Elektronen ist im linken Teil der Abbildung 7.5 dokumentiert. Der IR-Pump-Impuls mit einer absorbierten Fluenz von $0,1 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$ trifft mit dem Abfrage-Impuls gleichzeitig auf dem Goldfilm auf und erzeugt heiße Elektronen, wodurch sich die Elektronenenergieverteilung drastisch ändert. Die Fluenz der UV-Abfrageimpulse betrug $0,01 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$. Sie wird mit dem frequenzverdreifachten UV-Impuls abgefragt. Eine ungestörte Verteilung ist in Abbildung 7.5 rechts zu sehen. Dort trifft der Pump-Impuls 700 fs nach dem Abfrage-Impuls ein, was einer negativen Verzögerung und daher keiner Anregung gleichkommt.

Zur Bestimmung der Temperatur wurden an die Spektren in Abbildung 7.5 Boltzmann-Funktionen gemäß nachstehender Gleichung 7.1 angepasst. Für den Grenzfall großer Energien E bezogen auf die Fermi-Energie E_F kann die Fermi-Dirac-Funktion (vgl. Gl. 1.5 auf S. 9) durch die Boltzmann-Funktion angenähert werden:

$$\underbrace{f(E, T_{El}) \propto e^{-\frac{E-E_F}{k_B T_{El}}}}_{\text{Boltzmann}} \quad E \xrightarrow{<-} E_F \quad \underbrace{f(E, T_{El}) \propto \left(e^{\frac{E-E_F}{k_B T_{El}}} + 1 \right)^{-1}}_{\text{Fermi-Dirac}} \quad (7.1)$$

Für die Temperaturen des Elektronengases ergeben sich daraus im Spektrum der ungestörten Verteilung $T_{El}^{(-700 \text{ fs})} = 750 \pm 50 \text{ K}$ und $T_{El}^{(0 \text{ fs})} = 1.500 \pm 50 \text{ K}$ in dem Spektrum, wo die Elektronen infolge der optischen Anregung einer Nicht-Gleichgewichtsverteilung gehorchen. Die Fehler ergeben sich jeweils aus der Toleranz bei der Wahl der Parameter bei der Anpassung der Boltzmann-Funktion. Bei der ungestörten Probe würde man erwarten, dass die Temperatur des Elektronengases der Probenoberflächentemperatur entspricht. Die sollte hier der Labortemperatur gleichen, also etwa 300 K. Diese Temperatur konnte aber in dem Goldfilm nicht nachgewiesen werden, auch nicht bei Abwesenheit des IR-Pump-Impulses. Als Ursache dafür ist wieder die präparationsbedingte Beschaffenheit der Probenoberfläche in Betracht zu ziehen, die bereits in Kapitel 6, Abschnitt 6.3 diskutiert wurde.

Im Abschnitt 1.4 des ersten Kapitels dieser Arbeit wurde bereits die Temperatur T_{max} des Elektronengases nach einer optischen Anregung abgeschätzt. Bei einer absorbierten Fluenz der Laserimpulse, die der Anregung im Experiment entspricht, betrug diese Abschätzung der Temperatur des heißen Elektronengases gemäß Gleichung 1.26 auf Seite 20 $T_{max} \cong 1.200 \text{ K}$. Auch hier ist der erwartete Wert einige wenige hundert K niedriger als der aus den Spektren abgelesene Temperaturwert: $T_{max} \cong 1.200 \text{ K} < 1.500 \text{ K} \cong T_{El}^{(0 \text{ fs})}$ was aber auch daran liegen kann, dass bei der Bewertung einer extremen Nicht-Gleichgewichtsverteilung die Verwendung des Temperaturbegriffs einer gewissen Einschränkung bedarf.

Neben der Temperatur des heißen Elektronengases kann aus den Spektren auch die relative Anzahl der angeregten Elektronen abgeschätzt werden: Durch die Differenz der Integrale der beiden normierten UPS-Spektren aus Abbildung 7.5 im Energieintervall $[0,5 \text{ eV}; 1,0 \text{ eV}]$ und anschließendem Vergleich mit dem integrierten Gesamtsignal des normierten Spektrums der ungestörten Probe kann man ablesen, dass nur etwa 3,7% aller gezählten Ereignisse zu demjenigen Teil des UPS-Spektrums beigetragen haben, den man der Anregung durch die IR-Pump-Impulse zuordnen würde. Dies war nach der Abschätzung der Stärke der optischen Anregung aus Kapitel 1, Abschnitt 1.4 nicht anders zu erwarten und rechtfertigt somit die Forderung nach einem dynamischen Messbereich bei der zeitaufgelösten UPS, der sich über mindestens drei Größenordnungen erstreckt (siehe auch Gl. 1.29 auf S. 21).

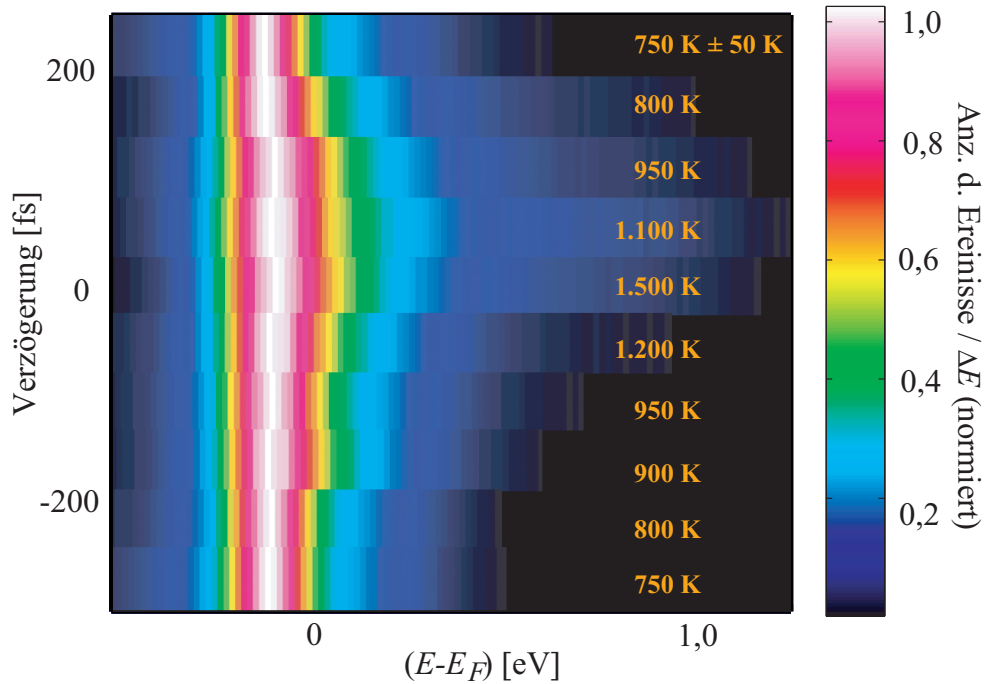


Abbildung 7.6: Falschfarben-Darstellung der zeitaufgelösten Ein-Photonen-Photoemission. Die Probe, Au@Si(111), wurde mit Impulsen der fundamentalen Frequenz angeregt (1,55 eV bzw. 800 nm) und mit frequenzverdreifachten Impulsen abgefragt (4,65 eV bzw. 266 nm). Analog zu den bisher gezeigten Photoemissionsspektren ist die kinetische Energie der photoemittierten Elektronen relativ zur Fermi-Energie horizontal aufgetragen. Die Anzahl der gezählten Ereignisse pro Energieintervall wird durch die normierte Farbskala wiedergegeben, die rechts im Bild zu sehen ist. Die Verzögerung ist hier vertikal aufgetragen. Deutlich zu erkennen ist die Asymmetrie der Breite der Spektren bei positiven Verzögerungen gegenüber der bei negativen Verzögerungen. An jedes der Spektren wurde eine Boltzmann-Funktion gemäß Gleichung 7.1 zur Temperaturbestimmung angepasst. Auf eine Darstellung der angepassten Funktionen wurde hier verzichtet, lediglich die Steigung dieser Boltzmann-Funktionen wird in K genannt (orange).

Um nun zu beobachten, auf welcher ultrakurzen Zeitskala die beobachtete thermische Nicht-Gleichgewichtsverteilung im elektronischen Subsystem des Metalls infolge der Absorption von IR-Pumpimpulsen in ein Gleichgewicht übergeht, wurde die Probe mit den frequenzverdreifachten UV-Impulsen mit einer Verzögerungsschrittweite von 30 fs stroboskopisch abgefragt. Eine dreidimensionale Darstellung der so aufgezeichneten Pump-Abfrage-Spektren ist in Abbildung 7.6 in einer normierten Darstellung zu sehen. Dort ist die Verzögerung der Impulse gegen die (negative) Bindungsenergie der Elektronen aufgetragen, wobei die Anzahl der gezählten Ereignisse pro Energieintervall mit einer Farbskala vertreten ist.

Der Übergang von einer extremen Nicht-Gleichgewichtsverteilung optisch angeregter Elektronen zu ihrer thermischen Gleichgewichtsverteilung kann anhand von Abbildung 7.6 beobachtet werden. Es ist mit der zeitaufgelösten UPS gelungen, die ersten 200 fs der Energiedissipation heißer Elektronen direkt und in Echtzeit zu beobachten. Die Ergebnisse dieser Beobachtung lassen nun folgende wichtige Rückschlüsse zu:

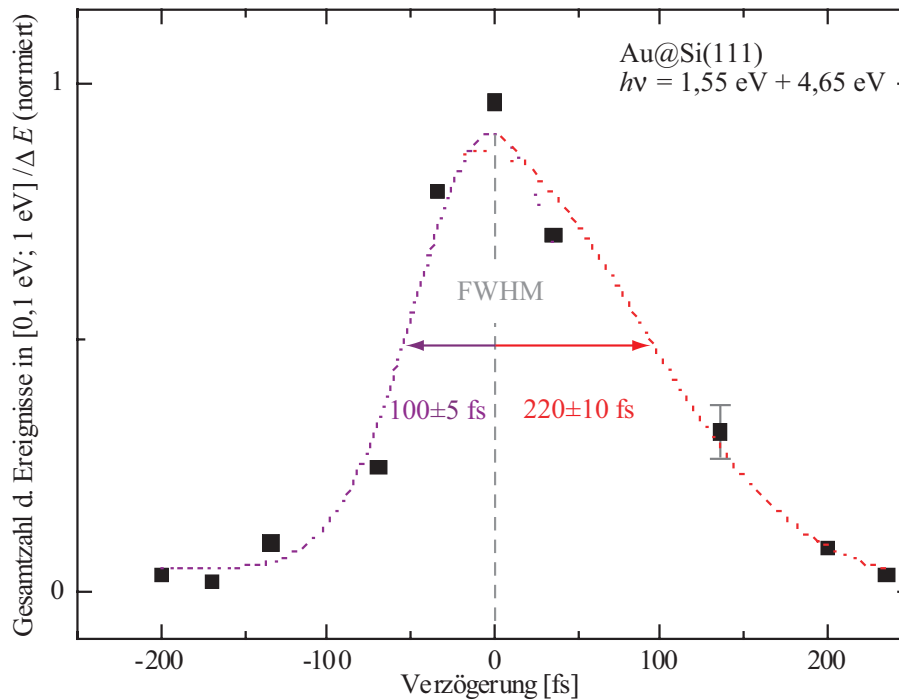


Abbildung 7.7: Kreuzkorrelationsfunktion für die zeitaufgelösten IPPE. Die energieintegrierte Photoemissionsausbeute ist gegen die Verzögerungszeit der (zweifarbigen) Impulse normiert aufgetragen. Sowohl an die Werte bei negativen (violett) als auch bei positiven Verzögerungen (rot) wurde jeweils eine Gauß-Funktion angepasst (gestrichelt) und ihre vollen Halbwertsbreiten angegeben (FWHM). Die angegebenen Fehler ergeben sich aus den Toleranzen bei der Wahl der Parameter der angepassten Gauß-Funktionen.

Bei Betrachtung von Abbildung 7.6 liegt die Vermutung nahe, dass sich die Breite der Spektren bei positiven und negativen Verzögerungen von Pump- und Abfrage-Impuls asymmetrisch verändert. Daher wurde analog zu der zeitaufgelösten 2PPE eine Korrelationsfunktion des integrierten Photoemissionssignals im positiven Energieintervall $0,1 \text{ eV} \leq E - E_F \leq 1 \text{ eV}$ untersucht. Sie ist in Abbildung 7.7 dargestellt. Anders als bei der zeitaufgelösten 2PPE weicht die Korrelationsbreite im positiven Flügel der Funktion deutlich von der im negativen Flügel ab: $\tau_{t<0} = 100 \pm 5 \text{ fs} < 220 \pm 10 \text{ fs} = \tau_{t>0}$. Bezüglich der Toleranzen und Fehlerbalken gelten die gleichen Angaben wie bei der zeitaufgelösten 2PPE auf Seite 109. Lediglich in dem positiven Flügel der angepassten Gauß-Funktion muss hier bei der Angabe der (vollen) Halbwertsbreite aufgrund der Beteiligung weniger Messpunkte eine größere Toleranz genannt werden. Die Betrachtung der hier dargestellten 1PPE-Korrelationsfunktion zeigt einen viel deutlicheren Lebensdauereffekt als bei der zeitaufgelösten 2PPE zu erkennen war. Wie man aus der Asymmetrie der Kreuzkorrelation aus Abbildung 7.7 schließen kann, ist die Lebensdauer der heißen Elektronen von der Größenordnung einiger weniger hundert fs. Auch hier erfordert eine quantitativ präzisere Angabe einer Lebensdauer die exakte Kenntnis der beteiligten Impulsdauern. Sie wurde gemäß Gleichung 2.8 auf Seite 31 für die frequenzverdreifachten Impulse auf etwa 100 fs abgeschätzt. Dies liefert eine Erklärung für die Breite des rechten, negativen Flügels der Kreuzkorrelation in Abbildung 7.7, wo eine Korrelationsbreite von ebenfalls $\tau_{t<0} = 100 \pm 5 \text{ fs}$ gemessen wurde².

Mit den in Abbildung 7.6 dargestellten Besetzungsänderungen elektronischer Niveaus eines dünnen Goldfilms in der Umgebung seiner Fermienergie konnte der Nachweis erbracht werden, dass es mit der Methode der zeitaufgelösten Photoelektronenspektroskopie möglich ist, das transiente Verhalten angeregter Elektronen im Metall zu studieren. Es gelang hier die Beobachtung des Übergangs von einer durch einen Laserimpuls induzierten Nicht-Gleichgewichtsverteilung der Metallelektronen zurück zu einer Fermi-Dirac-Verteilung mit einer Zeitauflösung von weniger als 100 fs. Für diesen Vorgang benötigt das aus 20 nm Au auf Si(111) bestehende System etwa 200 fs. Innerhalb dieser Zeitspanne ist die Energiedissipation der Elektronen untereinander als abgeschlossen anzusehen. Danach haben sie wieder die Ausgangstemperatur des ungestörten Systems. Die Momentan-Temperaturen der Elektronen wurden analog zu der Darstellung in Abbildung 7.5 durch Anpassung von Boltzmann-Funktionen und Auswertung ihrer Steigungen bestimmt. Sie sind in Abbildung 7.6 jeweils in K angegeben. Der Fehler, der für alle Temperaturen etwa $\pm 50 \text{ K}$ beträgt, resultiert aus den Toleranzen bei der Wahl der Parameter bei der Anpassung dieser Funktionen. Der Nachweis einer Wechselwirkung der Elektronen mit dem Gitter konnte anhand der Photoemissionsspektren nicht isoliert werden. Eine mögliche Ursache dafür ist der Umstand, dass die absolute Temperatur des elektronischen Systems nur unzureichend bestimmt werden konnte. Es wäre zu

²Wird vorausgesetzt, dass die Ein-Photonen-Photoemission eines Elektrons instantan stattfindet, so sollte die Korrelationsbreite im negativen Flügel unmittelbar einen Wert für die Zeitauflösung der Pump-Abfrage-Methode liefern. Hier bei der 1PPE wird sie maßgeblich durch die Impulsdauer der frequenzverdreifachten Impulse bestimmt.

erwarten [79], dass nach einigen weiteren hundert fs durch Emission von Phononen das elektronische System wieder zur ursprünglichen (Labor-)Temperatur zurückkehrt. Dieser Nachweis ist hier nicht gelungen, was auf präparationsbedingte Ursachen zurückgeführt werden kann.

Schlussfolgerung

Mit der zeitaufgelösten Ein-Photonen-Photoemission (1PPE) konnten wichtige Eigenschaften heißer Elektronen direkt nachgewiesen werden. Dazu zählen neben der momentanen Elektronengastemperatur diejenige Dauer, die das angeregte Elektronengas zur Etablierung einer Fermi-Dirac-Verteilung benötigt, und eine Abschätzung für die Anzahl der Elektronen, die zur anregungsbedingten thermischen Nicht-Gleichgewichtsverteilung beitragen. Dadurch konnte gezeigt werden, dass mit der zeitaufgelösten 1PPE zukünftig festkörperphysikalische Modelle überprüft werden können, die sich mit der Energie-dissipation auf ultrakurzen Zeitskalen auseinandersetzen. Bei Verzögerungen zwischen Pump- und Abfrage-Impuls bis hin zu einigen wenigen ps wäre beispielsweise auf einem geeigneten Oberflächensystem die Beobachtung der Relaxation bereits thermalisierter, aber dennoch heißer Elektronen durch Wechselwirkungen mit dem Gitter denkbar. Dies wäre insbesondere im Hinblick auf die direkte Vermessung der Zeitskala spannend, auf der diese Elektron-Phonon-Wechselwirkungen stattfinden.

Die hier gezeigten Ergebnisse entstanden mit einem dünnen Goldfilm als Probenmaterial, dessen Elektronen mit einer Photonenenergie von 1,55 eV angeregt wurden, was einer Wellenlänge von 800 nm entspricht. Die absorbierte Fluenz dieser IR-Pump-Impulse betrug $0,1 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$. Natürlich bieten sowohl die stroboskopische Messmethode als auch die in Kapitel 3 vorgestellte Apparatur zahlreiche weitere Möglichkeiten hinsichtlich der Wahl sowohl des Probenmaterials als auch der anregenden und abfragenden Wellenlängen und Fluenzen.

Jedoch muss bei Steigerung der Fluenz im Hinblick auf eine Steigerung der elektronischen Anregungsdichte oder -temperatur beachtet werden, dass die UPS-Spektren in diesem Fall durch den Signal-Untergrund dominiert werden, der durch die in Kapitel 6, Abschnitt 6.3 diskutierte Mehr-Photonen-Photoemission (MPPE) verursacht wird. Durch Variation der Photonenenergie kann eine MPPE-begrenzte Anregung vermieden werden: Bei kleinerer Photonenenergie wird in Gold beispielsweise die Wahrscheinlichkeit für einen Drei-Photonen-Prozess drastisch reduziert, was wiederum zu einem geringeren Untergrund führt. Es muss jedoch bei Verwendung langwelligerer Pump-Impulse das Absorptions- und Reflexionsverhalten des verwendeten Probenmaterials mitberücksichtigt werden (vgl. hierzu Kapitel 1, Abschnitt 1.4). Außerdem ist hierbei zu beachten, dass bei niedrigeren Photonenenergien - also bei niedrigeren Frequenzen - ein an Oberflächenstrukturen auftretender Beitrag der Photoemission durch lokale Feldüberhöhungen

größer werden sollte. Dies hängt damit zusammen, dass bei niedrigeren Frequenzen diejenige Zeit länger ist, in der das elektrische Feld des anregenden Laserimpulses groß ist.

Neben diesem störenden Signaluntergrund müssen bei der in Aussicht stehenden Vielfalt an Forschungsmöglichkeiten mit der zeitaufgelösten 1PPE dennoch einige grundsätzliche Schwierigkeiten beachtet werden. Ein Teil davon wurde bereits im Zusammenhang mit den einzelnen Teil-Ergebnissen dieser Arbeit diskutiert und konnte meist erfolgreich behoben oder umgangen werden. Dennoch soll im folgenden, zusammenfassenden und abschließenden Kapitel dieser Arbeit noch einmal das Interesse auf eine Auswahl jener Schwierigkeiten gelenkt werden.

Kapitel 8

Resümee

Mit dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass durch die Erweiterung der schon sehr lange und oft bewährten UV-Photoelektronenspektroskopie (UPS) mit der erst seit einigen Jahren etablierten laserbasierten, stroboskopischen Pump-Abfrage-Methode die experimentelle Festkörperphysik um ein vielseitiges Instrument zur direkten Beobachtung ultraschneller Prozesse in Metallen bereichert wurde. Mit diesem zeitaufgelösten Modus der UPS konnte hier in dünnen Metallfilmen die Thermalisierung angeregter Elektronen mit einer zeitlichen Auflösung von etwa $100 \text{ fs} = 10^{-13} \text{ s}$ in Echtzeit beobachtet werden. Infolge einer kurzzeitigen, intensiven optischen Anregung befanden sich die Elektronen in einem extremen Nicht-Gleichgewicht und somit fern dem Zustand einer thermischen Equilibrierung. In dieser Arbeit ist neben der direkten Beobachtung jener Nicht-Gleichgewichtsverteilung der besetzten elektronischen Energieniveaus in einem 20 nm dünnen Goldfilm unter anderem die Angabe einer Zeitskala gelungen, auf der das Elektronengas dieses Metalls durch ultraschnelle Dissipation überschüssiger Elektronenenergie ein thermisches Gleichgewicht erreicht.

Dabei konnte in dieser Arbeit nachgewiesen werden, dass durch die Anregung mit ultrakurzen Laserimpulsen zur Erzeugung von Photoelektronen zum Teil neue Photoemissions-Mechanismen auftreten, die bei der herkömmlichen Photoelektronenspektroskopie mit kontinuierlichen Lichtquellen geringerer Intensität zur Elektronenanregung im Verborgenen bleiben. Es sind dies neben der quantenmechanisch gut verstandenen Zwei- und Mehr-Photonen-Photoemission insbesondere solche Prozesse, die beispielsweise durch thermische oder elektrodynamische Mechanismen assistiert oder sogar dominiert werden.

So konnte in dieser Arbeit ein enger Zusammenhang zwischen der Morphologie der atomar sauber präparierten Metalloberfläche und den an der Photoemission beteiligten Mechanismen hergestellt werden. Es gelang der Nachweis, dass auf inhomogen strukturierten Oberflächen die Photoemission lokal durch laserinduzierte Feldemission ganz entscheidend verstärkt und beeinflusst werden kann.

Einige Beschränkungen, die sich unter anderem bei dem zeitaufgelösten Modus der UPS dadurch ergeben, dass intensive, ultrakurze Laserimpulse im ultravioletten Spektralbereich bereitgestellt und charakterisiert werden müssen, konnten im Rahmen dieser Arbeit erfolgreich überwunden werden. Dazu gehören neben verschiedenen Frequenzkonversions-Verfahren der IR-Impulse eines mehrstufig verstärkten Ti:Saphir-Lasersystems auch die Durchstimmung und Führung der UV- beziehungsweise VUV-Impulse in einer evakuierten Umgebung. Dennoch müssen für die Beteiligung der zeitaufgelösten UV-Photoelektronenspektroskopie (TRUPS) an zukünftigen Forschungsvorhaben, bei denen das gesamte Spektrum an Möglichkeiten dieser Messmethode voll ausgeschöpft werden soll, einige apparative Erschwernisse bedacht werden, denen im folgenden Abschnitt noch einmal besondere Aufmerksamkeit zugebracht werden soll.

8.1 Auflösungsoptimierte TRUPS

Die zeitaufgelöste UV-Photoelektronenspektroskopie hat die methodische Qualifikation, sich zu einem gängigen Werkzeug zur Untersuchung einer Vielzahl von ultraschnellen Prozessen auf Festkörperoberflächen zu entwickeln. Dazu bedarf es lediglich der sorgfältigen Berücksichtigung einiger wichtiger Aspekte beziehungsweise der Umsetzung einiger technischer Erweiterungen, die letztlich die Auflösungseigenschaften der TRUPS optimieren.

- *Zeitauflösung.* Die Beobachtung der Thermalisierung heißer Elektronen gelang in dieser Arbeit mit einer Zeitauflösung von etwa 100 fs. Begrenzt wird sie durch die Impulsdauer der abfragenden Laserimpulse. Durch die dispersionsbehaftete Summenfrequenzmischung zur Frequenzverdreifung in nichtlinearen Kristallen wurde die Impulsdauer der fundamentalen IR-Impulse von 40 fs auf etwa 100 fs gedehnt. Für die Dauer der frequenzverdoppelten Impulse, die bei der zeitaufgelösten 2PPE verwendet wurde, lag hier lediglich eine Abschätzung vor. Sie gestattet den Ausblick auf eine deutlich bessere Zeitauflösung im Bereich von etwa 30 fs. Im Hinblick auf eine Erleichterung bei der Interpretation der Photoemissionsdaten wäre eine zusätzliche experimentelle Vermessung der Impulsdauer hilfreich.

Bei der Verwendung energiereicher Laserimpulse durch Erzeugung Harmonischer Hoher Ordnung, wie sie in dieser Arbeit bei der Untersuchung des Valenzbandspektrums eines Adsorbatsystems durch 1PPE erfolgreich eingesetzt wurden, können prinzipiell Impulse erzeugt werden, deren Dauer kürzer ist als die der fundamentalen Impulse. Dadurch sollte eine weitere Verbesserung der Zeitauflösung möglich sein. Bei der Frequenzselektion durch ein einzelnes VUV-Gitter, wie es in der hier vorgestellten Apparatur verwendet wird, kommt es aber aufgrund der Winkeldispersion des Gitters zu einer beträchtlichen Impulsdehnung bis hin zu

mehreren hundert fs. Zwei apparative Modifikationen würden hier Abhilfe schaffen: Zum einen kann die Impulsverbreiterung des Gitters durch einen optischen Aufbau mit zwei Gittern kompensiert werden [99]. Hier ist aber die Schrägstellung der Wellenfronten der Impulse zu berücksichtigen, die eventuell wieder einen Verlust an Zeitauflösung mit sich bringen wird. Darüber hinaus bleibt bei dieser Methode fraglich, wie die Optimierung der Impulsdauer durch das Gitterpaar diagnostiziert werden kann [6]. Alternativ zu der optimierten Frequenzselektion mit einem Gitterpaar können VUV-Multilagen-Spiegel eingesetzt werden, die einen ultrakurzen VUV-Impuls zeitlich kaum dehnen. Ein solcher Multilagen-Spiegel ist jedoch nur für die Reflexion einer Wellenlänge geeignet, wodurch die spektrale Flexibilität der Anlage eingeschränkt würde. Die Reflektivität solcher VUV-Spiegel liegt zwischen 30% und 50% und sie sind inzwischen kommerziell verfügbar.

- *Reduzierung des Untergrunds.* Bei der Anregung der Goldproben mit IR-Impulsen erwies sich der Untergrund in den Spektren, der von den IR-Impulsen auch bei Abwesenheit des UV-Abfrage-Impulses erzeugt wurde, als störend. Es konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass dieser Untergrund durch eine Mehr-Photonen-Photoemission (MPPE) verursacht wird. Die Herkunft schneller Photoelektronen, die zu einem energetisch sehr breiten MPPE-Untergrund beitrugen, konnte in diesem Zusammenhang jedoch nicht vollständig aufgeklärt werden. Eine Coulomb-Abstoßung der Elektronen durch Raumladungseffekte scheidet als Ursache aus (siehe dazu auch [5]).

Es konnte aber in dieser Arbeit gezeigt werden, dass es auf der Probenoberfläche zu einer strukturbedingten Überhöhung des elektrischen Feldes der anregenden Laserimpulse kommt, wodurch die Elektronenausbeute drastisch verstärkt wird. Es kann nicht vollständig ausgeschlossen werden, dass durch diesen Effekt lokal thermische Emissionsprozesse provoziert werden, die an der Entstehung der schnellen Elektronen beteiligt sind [6, 81]. Dies mag auch die Ursache sein für die Abweichungen bei der Bestimmung der absoluten Elektronentemperatur in den dünnen Goldfilmen, über die in Kapitel 7, Abschnitt 7.2 berichtet wurde. Durch Verwendung einer anderen Photonenenergie der Pump-Impulse könnte sowohl der Untergrund als auch der Beitrag schneller Elektronen verringert werden - sofern die Reduktion der Photoemission nicht durch den Effekt der stärker gewordenen Feldüberhöhung infolge geringerer Photonenenergien kompensiert wird. Dadurch würde vermieden, dass kleine Änderungen in den UPS-Spektren bei der TRUPS durch die untergrundartigen Beiträge energiereicher Elektronen verschleiert werden.

- *Dynamischer Bereich.* Es konnte in dieser Arbeit experimentell nachgewiesen werden, dass die Änderungen der Elektronenverteilung durch eine geeignete optische Anregung, im Bereich einiger weniger Prozent liegt. Eine Beobachtung und Interpretation genau dieser Änderungen liefert schlussendlich die gewünschten Beiträge zum Verständnis der Energiedissipation angeregter Elektronen. Eine stärkere und daher leichter nachweisbare Änderung in der Verteilung wäre sicherlich mit einer stärkeren optischen Anregung zu erzielen. Dann wäre die absorbierte Fluenz der Laserimpulse höher als es in den hier vorgestellten Experimenten der Fall war. Dies jedoch führt schnell zu einer Reihe ungewollter Nebeneffekte:

Zunächst muss bei Verwendung intensiverer Impulse die Störung der Energieverteilung photoemittierter Elektronen durch Raumladungseffekte berücksichtigt werden. In dieser Arbeit konnte mit einer numerischen Simulation gezeigt werden, dass bei den verwendeten Impulsintensitäten Raumladungseffekte keinen nennenswerten Einfluss auf die Gestalt der Spektren haben. Dies könnte sich aber bei intensiveren Impulsen ändern, da in diesem Fall pro Impuls womöglich deutlich mehr Elektronen erzeugt werden, die sich unmittelbar nach ihrer Emission gegenseitig stören können. Durch die Simulation in Kapitel 5 konnte gezeigt werden, dass es bei einer Verstärkung der Intensität um den Faktor 300 zu Störungen und somit zu einer Verbreiterung der Photoemissionsspektren käme. In diesem Fall würde sich die Energieauflösung des Spektrometers durch Raumladungseffekte verschlechtern.

Des weiteren kann es sein, dass bei stärkerer Anregung der Metallprobe mit intensiveren Pump-Impulsen die Photoemissionsspektren durch rein thermische Prozesse dominiert werden. Die Gestalt solcher Spektren würde sich deutlich von denen unterscheiden, die in dieser Arbeit gezeigt wurden. Dieser Umstand erschwert die Interpretation der Daten insofern, als Änderungen durch starke Anregungen mit solchen durch schwache Anregungen kaum verglichen werden können, da völlig unterschiedliche Emissionsprozesse beteiligt sind.

Bei stärkerer Anregung besteht ein deutlich höheres Risiko, dass die Änderungen der Elektronenverteilung von dem zunehmenden Signaluntergrund maskiert werden, der durch die Mehr-Photonen-Photoemission verursacht wird. Abhilfe könnte hier eine bereits erwähnte Veränderung der anregenden Photonenenergie sein, so dass die Wahrscheinlichkeit für einen Mehr-Photonenprozess geringer Ordnung erheblich reduziert wird.

Diese Nebeneffekte lassen die Möglichkeit einer verstärkten Anregung unattraktiv erscheinen, so dass alternativ zu überlegen ist, wie die geringen Änderungen besser Vermessen werden können. Dazu müsste der dynamische Bereich eines Photoemissionsspektrums vergrößert werden. Eine unpraktische Methode zur Verbesserung des dynamischen Bereichs stellt eine schlichte Ausdehnung der Messzeit

dar: Je länger der Zeitraum ist, in dem die Flugzeiten emittierter Photoelektronen vermessen werden, desto mehr Ereignisse werden gezählt und desto größer wird der dynamische Bereich eines einzelnen Spektrums. Bei der zeitaufgelösten UPS, wo aufeinanderfolgend sehr viele Spektren mit unterschiedlichen Verzögerungszeiten aufgenommen werden, addiert sich aber die Messzeitverlängerung für ein Einzelspektrum sehr schnell zu einer Gesamtdauer von über 12 Stunden. Im Hinblick auf die konstante Beschaffenheit der Metallprobe in der Ultrahochvakuum-Umgebung während der Untersuchung kann eine derart lange Messdauer jedoch kritisch sein.

Durch die Verwendung eines dünnen Metallfilms, dessen Austrittsarbeit gegenüber der des massiven Materials geringfügig verringert ist, konnte in Verbindung mit frequenzverdreifachten Impulsen ein Spektrum erzeugt werden mit einer sehr geringen energetischen Breite. Dies wirkt sich auf die Messdauer insofern verkürzend aus, als ausschließlich Elektronen erfasst werden, die für die Auswertung relevant sind. Die Erfassung überflüssiger Beiträge in den Spektren beispielsweise durch die d-Band-Elektronen entfallen in diesen schmalen Spektren. Hinzu kommt der Umstand, dass aufgrund des in Kapitel 2, Abschnitt 2.2.1 dargestellten Erzeugungsprozesses die Intensität der optisch vergleichsweise einfach zu handhabenden, frequenzverdreifachten Impulse ausreichte, um eine hohe Elektronenausbeute zu garantieren. So konnte in nur einigen Minuten ein Spektrum mit einem dynamischen Bereich von mehr als vier Größenordnungen aufgezeichnet werden.

Sollen zukünftig beispielsweise die Dynamik der Energiedissipation an Oberflächen-Adsorbatsystemen zeitaufgelöst untersucht werden, so empfiehlt sich hier eine Anregung der Probe mit Harmonischen höherer Ordnung. Die energetische Breite der Spektren erstreckt sich dann über einen deutlich größeren Bereich von mindestens einigen eV (siehe beispielsweise Abbildung 6.6 auf Seite 82). Die Fluenz der VUV-Impulse ist in diesem Fall deutlich niedriger als es bei den frequenzverdreifachten Impulsen der Fall war. Abhilfe dazu würde ein Lasersystem mit einer höheren Repetitionsrate leisten. Bei einer Wiederholrate von nur 1 kHz kann eine Optimierung des dynamischen Bereiches in diesem Fall nur über eine Messzeitverlängerung erfolgen. Dieses Beispiel soll verdeutlichen, dass immer eine Anpassung aller technischen Parameter der gesamten Anlage an die erforderliche Messzeit bedacht werden sollte.

- *Oberflächenpräparation.* Auf einigen der hergestellten Goldfilme konnte durch die fundamentalen Pump-Impulse eine Verschiebung des Spektrums um einige hundert meV beobachtet werden, falls die frequenzvervielfachten Impulse ebenfalls die Probe beleuchteten. Eine solche Verschiebung, wie sie in Abbildung 8.1 beispielhaft dargestellt ist, erschwert eine Untergrundsubtraktion in Pump-Abfrage-

Spektren. Im Vergleich zu der Impulsdauer erwies sich dieser Effekt als langlebig: Er tritt auch bei reduzierter Wiederholrate des Lasers auf.

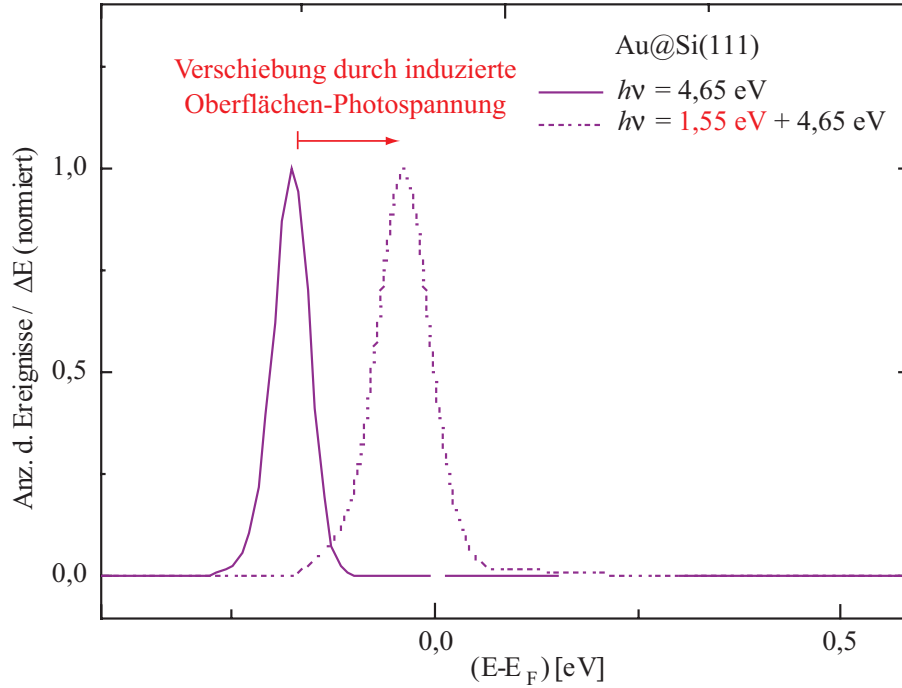


Abbildung 8.1: Exemplarischer Vergleich zweier (normierter) UPS-Spektren von 20 nm Au auf Si(111) zur Verdeutlichung einer Verschiebung des Spektrums durch eine induzierte Oberflächen-Photospannung. Treffen sowohl Pump-Impuls (4,65 eV) als auch Abfrage-Impuls (1,55 eV) auf die Probe, wird das Spektrum (gestrichelt) relativ zu der ungestörten Anregung (violette Kurve) um etwa 150 meV verschoben.

Ihm ist ein weiterer, schwächerer Verschiebungseffekt im Bereich einiger meV überlagert, der von der Verzögerung des Pump-Impulses zum Abfrage-Impuls abhängt. Abbildung 8.2 verdeutlicht diesen schwächeren Effekt. Dort ist die Verschiebung der Maxima der UPS-Spektren aus Abbildung 7.6 in Abhängigkeit der Verzögerungszeit zwischen Pump- und Abfrage-Impuls relativ zur Position des Maximums bei $t = 0$ fs dargestellt. Als Ursache für diese Verschiebungen muss die Induktion einer Oberflächen-Photospannung in Betracht gezogen werden, die wie eine zusätzliche Vorspannung der Probe wirkt [12]. Da sie sonst nur bei Halbleitermaterialien anzutreffen ist [6], liegt die Vermutung nahe, dass bei der Anregung der Probe aufgrund lokaler Schichtdickeabweichungen des Metallfilms auch eine Anregung des Silizium-Substrates bei einigen Proben nicht ausgeschlossen werden kann.

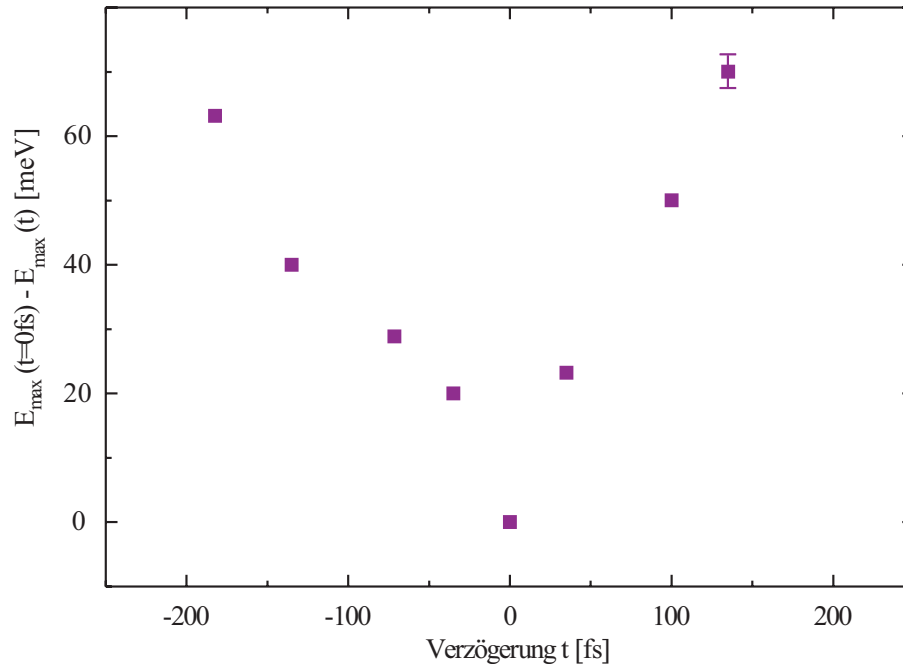


Abbildung 8.2: Position der Maxima in den Spektren, die Abbildung 7.6 zu Grunde liegen, in Abhängigkeit der zeitlichen Verzögerung t zwischen Pump- und Abfrage-Impuls. Die Verschiebung ist relativ zur Position des Maximums bei gleichzeitiger Ankunft beider Impulse ($t = 0$ fs) aufgetragen. Der exemplarisch dargestellte Fehlerbalken bei +130 fs berücksichtigt die Abweichung der dargestellten Verschiebung eines Maximums bei einer Wiederholung der Aufzeichnung der beteiligten Spektren.

Diese Verschiebungseffekte verdeutlichen den Stellenwert der Oberflächenpräparation. Die Photoelektronenspektroskopie ist ein extrem oberflächensensitives Verfahren und Unzulänglichkeiten bei der Reinheit und der Beschaffenheit der Oberfläche äußern sich in der Gestalt der gemessenen Spektren.

In dieser Arbeit wurden zwei Verfahren zur Präparation einer sauberen Oberfläche vorgestellt. Speziell im Zusammenhang mit der Methode der physikalischen Gasphasenabscheidung zur Erzeugung einer sauberen, dünnen Metallschicht auf einem zuvor präparierten Substrat konnte in dieser Arbeit demonstriert werden, dass es bei optischer Anregung strukturebedingt zu einer räumlich inhomogenen Elektronenausbeute auf der Metalloberfläche kommen kann.

- *Impulsdiagnostik.* Die Überwachung der Fluenz, der Strahlprofile und zum Teil auch der Impulsdauer geschieht in dieser Arbeit gemäß Abbildung 3.1 auf Seite 36 in einem optischen Referenzarm. Hierzu muss ein Klappspiegel aufgerichtet werden, so dass die Impulse nicht zur Probe geleitet werden sondern zu den

Strahlteilern und Detektoren in dem optischen Referenzarm. Verfahren dieser Art werden immer dann angewendet, wenn in der unmittelbaren Umgebung der Probe keine Detektoren platziert werden können.

Es ist in der Tat sehr schwierig, innerhalb der Ultrahochvakuum-Umgebung der Photoelektronenspektroskopie-Anlage geeignete Detektoren unterzubringen. Hinsichtlich der Präparation der Probenoberfläche sind die Anforderungen sehr hoch, die an die Vakuumerzeugung und -erhaltung zu richten sind. Ungeeignete Detektoren und optische Komponenten würden das Vakuum oder die Probe kontaminieren, wodurch letztlich keine reproduzierbaren Photoemissions-Spektren gemessen werden können. Dennoch wäre eine 'Online-Diagnostik' wünschenswert, deren Impuls-Informationen simultan zur Messung eines Photoemissionsspektrums ausgelesen werden können. Dies hängt damit zusammen, dass sich die Messungen über einen Zeitraum von vielen Stunden erstrecken können. Der Austausch des Klappspiegels durch einen Strahlteiler brächte zwar einerseits schnelle Abhilfe, andererseits erfordert die Materialdispersion im Strahlteiler eine Korrektur der Impulse. Diese Korrektur muss für jede verwendete Wellenlänge erneuert werden, wodurch die Flexibilität des Aufbaus wieder eingeschränkt wird.

Bei Verwendung von Harmonischen hoher Ordnung, die in einem Edelgas-medium erzeugt werden und aus dem evakuierten Hohlwellenleitermodul direkt in die Vakuum-Kammer des Spektrometers geleitet werden, ist die Diagnostik noch aufwändiger, da der optische Referenzarm hier für den Abfrage-Strahl nicht verwendet werden kann. Die Forderung nach einer Online-Überwachung von Impulsdauer und Strahlprofil der so erzeugten VUV-Impulse bedeutet eine große apparative Herausforderung.

8.2 Wissenschaftlicher Ausblick

Die konventionelle Photoelektronenspektroskopie stellt schon seit Jahrzehnten eine der bedeutendsten Methoden dar, wenn es um das Abfragen elektronischer Zustandsdichten und der damit verbundenen Festkörper- und Festkörperoberflächen-Eigenschaften geht. Die Ergebnisse dieser Arbeit legen die Erwartung nahe, dass die zeitaufgelöste UPS in naher Zukunft zu einer der bedeutendsten Messmethoden bei einer ganzen Vielzahl von Echtzeit-Beobachtungen werden könnte, die die technisch-naturwissenschaftlichen Disziplinen wesentlich bereichern werden. Eine kleine Auswahl an denkbaren Anwendungen soll in nachstehender Aufzählung verdeutlichen, wie umfangreich alleine die Fragestellungen aus dem Bereich der Grundlagenforschung sind, die Untersuchungen mit der zeitaufgelösten Photoelektronenspektroskopie rechtfertigen.

- *Experimentelle Überprüfung der Theorien.* Zeitaufgelöste Untersuchungen sind grundsätzlich wichtig, um die Modelle der Festkörper-Theorie zu testen und weiterzuentwickeln [64]. In dem in Kapitel 1, Abschnitt 1.2 vorgestellten Zwei-Temperatur-Modell (2TM) wird beispielsweise davon ausgegangen, dass die Elektronen zunächst thermalisieren, bevor sie ihre Energie an das Gitter abgeben. In diesem Zusammenhang wird ein Laser als rein thermische Quelle angesehen. Inzwischen ist jedoch bekannt geworden, dass während der Laserbestrahlung die Thermalisierung der Elektronen und die Energieabgabe an das Gitter nicht zeitlich getrennt ablaufen. Darüber hinaus ist bereits während des Impulses - gemittelt über eine Laser-Periode - die Elektronenverteilung nicht equilibriert [41, 42]. All diese Erkenntnisse finden bisher keinen Niederschlag in dem 2TM. Sollte das Modell erweitert werden, vermag die zeitaufgelöste UPS diese Erweiterung experimentell zu bestätigen.

Sowohl die erweiterten Theorien als auch ihre experimentelle Überprüfung tragen zu einem verbesserten Verständnis der Wechselwirkung ultrakurzer Laserimpulse mit einer Metalloberfläche bei. Beispielsweise bei der laserinduzierten Erzeugung ultrakurzer Elektronenimpulse für zeitaufgelöste Elektronen-Beugungs-Experimente würde man von diesem Verständnis unmittelbar profitieren [55].

- *Abhängigkeit der Lebensdauer elektronischer Niveaus von der Filmdicke des Metalls.* Es ist bereits bekannt, dass die Lebensdauer angeregter Energieniveaus mit der Filmdicke des Metalls abnimmt [69]. In Kapitel 4, Abschnitt 4.2 wurde der Verdampfer beschrieben, mit dem es möglich ist, dünne Metallfilme beliebiger Dicke auf einem Substrat in situ zu wachsen und als Probe zu verwenden. Dadurch besteht an der hier vorgestellten Apparatur die Möglichkeit, eine filmdickenabhängige Untersuchung der Dynamik angeregter Ladungsträger im Hinblick auf ein besseres Verständnis ihrer Energiedissipation durchzuführen.
- *Zeitaufgelöste XPS.* Die Erzeugung ultrakurzer UV-Impulse gelang in dieser Arbeit durch Frequenzvervielfachung fundamentaler Ti:Saphir-Laserimpulse. Das hier verwendete Lasersystem mit einer kHz-Wiederholrate stellt dabei lediglich einen Kompromiss dar zwischen der für die Erzeugung Harmonischer hoher Ordnung (HOHG) möglichst hohen Impulsintensität und der für die Bereitstellung eines ausreichenden Photoemissions-Signals möglichst hohen Wiederholrate. Speziell das HOHG-Verfahren bietet nun die faszinierende Möglichkeit, die experimentell erforderliche, hohe Zeitauflösung, die bis vor wenigen Jahren nur im optischen Spektralbereich zur Verfügung stand, bis in den (weichen) Röntgenbereich auszuweiten. Bei der Konversion der 800 nm-Laserimpulse in Harmonische hoher Ordnung wurden beispielsweise in einer dreiteiligen Hohlfasergeometrie zur optimierten Phasenanpassung in dem Edelgas Helium Photonenenergien von etwa 100 eV nachgewiesen [62]. Dies würde ausreichen, um etwa die 4f-Elektronen von Gold zu untersuchen, die eine Bindungsenergie von etwa 85 eV haben.

Anders als bei Synchrotron-Quellen oder Freien-Elektronen-Lasern steht durch die Erzeugung Harmonischer hoher Ordnung im Labor unmittelbar am Experiment eine Quelle mit großer spektraler Flexibilität zur Verfügung, die ultrakurze, kohärente Impulse in einem energiereichen Spektralbereich für die optische Pump-Abfrage-Methode zu vergleichsweise geringen Kosten handhabbar macht. Die HOHG stellt daher im Hinblick auf zeitaufgelöste Untersuchungen elektronischer Rumpfniveaus einen sehr interessanten Ausblick dar, denn es kann somit unter anderem die magnetische Struktur einer Oberfläche besser erforscht werden [6].

Darüber hinaus stellen die jüngsten Fortschritte bei der XUV- und Röntgen-Impulserzeugung mit Impulsdauern von einigen wenigen hundert Attosekunden ($1 \text{ as} = 10^{-18} \text{ s}$) eine drastische Verbesserung der Zeitauflösung des hier vorgestellten Pump-Abfrage-Verfahrens in baldige Aussicht [3].

- *Oberflächen-Physik.* Je nach Wahl des Probenmaterials und der angewandten Präparationsmethode kann es aufgrund der Brechung der Translationssymmetrie des Festkörpers an seiner Oberfläche zur Bildung neuer, elektronischer Zustände kommen. Diese so genannten Oberflächenzustände können als Sensoren sowohl für Oberflächeneigenschaften als auch für die ultraschnelle Dynamik im Festkörpervolumen eingesetzt werden [102].
- *Oberflächen-Photochemie.* In dieser Arbeit konnte bereits erfolgreich auf einer unbedeckten Metalloberfläche die Nicht-Gleichgewichtsverteilung heißer Elektronen und die Thermalisierung des Elektronengases beobachtet werden. Bei der Untersuchung von Oberflächen, die mit einem Adsorbat wechselwirken, könnten nun zusätzlich zahlreiche ultraschnelle photochemische Reaktionen mit der zeitaufgelösten UPS untersucht werden. Hier wäre beispielsweise die Ankopplung der Energie heißer Elektronen an ein geeignetes Adsorbat zu nennen. Sie kann beispielsweise einen Bindungsbruch bewirken, der durch den Energieüberschuss einer extrem kurzlebigen Ionenresonanz verursacht wird [59].

Bei der Anregung von Adsorbatsystemen muss allerdings beachtet werden, dass der Pump-Impuls bereits eine dauerhafte chemische Änderung des Systems zu induzieren vermag. Dabei kann es sich zum Beispiel um eine photoinduzierte Desorption oder eine Photodissoziation handeln, die im Vergleich zu den ultraschnellen Prozessen diesen als Langzeitänderung überlagert wäre.

Anhang A

MatLab-Routinen

MatLab-Quellcode zur Simulation des Raumladungseffekts

Kommentare beginnen mit einem %-Zeichen und sind blau gefärbt. In der Routine werden zunächst die physikalischen Konstanten festgelegt, danach werden die Koordinaten und Geschwindigkeiten vergeben. Zur Lösung des Differentialgleichungssystems wird die Funktion „NewtonsEquations“ aufgerufen. Der Quellcode dieser Funktion wird im zweiten Abschnitt nachgereicht. Die Simulation endet mit einigen Befehlen zur graphischen Ausgabe der berechneten Werte.

1. Simulationsroutine

```
clear all;
c_light=2.99792458e+8;           % Vakuum-Lichtgeschw. [m/s]
q_e=1.6021892e-19;              % Elementarladung [As]
m_e=9.109534e-31;               % Ruhemasse des Elektrons [kg]
h_bar=1.0545887e-34;            % Diracsche Konstante [Js]
e_0=8.85418782e-12;             % Elementarladung [As/V/m]
eV=1.6021892e-19;               % Dim.d. Energie: 1 eV [J]
```

```

step=200;
seed=100*rand(1,ndim);
leap=ones(1,ndim);
base=[-n 3 2];

Hammersley = i_to_hammersley_sequence
(ndim, n, step, seed, leap,base);

X=dX*(Hammersley(1,:)-0.5);           % Festlegung d. Koordinaten u.
Y=dY*(Hammersley(2,:)-0.5);           % Geschwindigkeiten
Z=dZ*(Hammersley(3,:)-0.5);
Vx=vel_0*randn(1,N_part)+0;
Vy=vel_0*randn(1,N_part)+0;
Vz=vel_0*randn(1,N_part)+0.5931;      % + Anfangsgeschw.
                                       % in z-Richtg. [ $\mu\text{m}/\text{ps}$ ]

% 6N-dim. Vektor m. 3N Koord. u. 3N Geschw.:

for n=1:N_part                         % Schleife "Anfangsbed."
Y0(n)=X(n);                           % Anfangspos. x-Richtg. [ $\mu\text{m}$ ]
Y0(n+N_part)=Y(n);
Y0(n+2*N_part)=Z(n);
Y0(n+3*N_part)=Vx(n);                 % Anf.Geschw. x-Richtg. [ $\mu\text{m}/\text{ps}$ ]
Y0(n+4*N_part)=Vy(n);
Y0(n+5*N_part)=Vz(n);
end

% Int. d. newtonschen Bewegungsgl.

tspan=[0,t_end];                      % Integrationsgrenzen

% Num. Lösen d. Dgl.-Syst. m. ode23(Dgl, Grenzen, Anfangsbed.)

[T,Y1] = ode23(@NewtonEquations,tspan,Y0);
index_time=length(T);

```

```

Y1_last=Y1(index_time,:);
index1=(Realization-1)*N_part;
const1=0.5e+12*1.0e+3*m_e/eV;

for n=1:N_part                                % Koordinaten u. Geschw.
x(1,index1+n)=Y1_last(n);                    % des Teilchens mit der
x(2,index1+n)=Y1_last(n+N_part);             % lfd. Nr. "index1"
x(3,index1+n)=Y1_last(n+2*N_part);
v(1,index1+n)=Y1_last(n+3*N_part);
v(2,index1+n)=Y1_last(n+4*N_part);
v(3,index1+n)=Y1_last(n+5*N_part);
help3(1,n)=Y1_last(n+5*N_part);
end

dVz_final=dVz_final+max(help3)-min(help3);

end                                            % Ende der Schleife
                                            % "Wiederholungen"

ParticleNumber(index_part)=N_part;% Teilchenzahl
dVz(index_part)=dVz_final/Realization;% Mittelwertbildung

D_E=1.0e9*dVz*sqrt(2*V0*m_e/q_e); % Energieverbreiterung

const3=q_e^2*(t_end*1.0e-12)/(m_e*e_0*dX*dY*1.0e-12)*1.0e-
6*1.0e9*sqrt(2*V0*m_e/q_e);
dV_theor=N_part*const3;                    % theor. Wert gem. [89]
end                                          % Ende der Schleife
                                          % "Elektronen"

% Graphische Ausgaben

figure(1)                                    % Energieverbreiterg. gem.
                                          % Abb.5.3

plot(ParticleNumber,D_E,'.r','LineWidth',3,'Marker','o');

```

```

h = legend('Simulation','Theoretical model',2);
Title=sprintf('Velocity broadening versus electron number');
title(Title,'FontSize',14);
xlabel('Number of electrons','FontSize',14);
ylabel('Final Energy spread [meV]','FontSize',14);
SHOW=1;                                % Zusätzl. graph. Ausgabe
                                        % einschalten

if SHOW==1
y_max=5e-3;

figure(21);                             % Räuml. Anf.Verteilg. x-z
plot(X,Z,'.r');
ylim([-1000 1000]);
xlabel('x [ $\mu$ m]','FontSize',16);
ylabel('z [ $\mu$ m]','FontSize',16);

figure(22);                             % Räuml. Anf.Verteilg. x-y
plot(X,Y,'.r');
xlabel('x [ $\mu$ m]','FontSize',16);
ylabel('y [ $\mu$ m]','FontSize',16);

figure(31);                             % Endverteilung x-y
plot(x(1,:),x(2:,:),'.r');
xlabel('x_end [ $\mu$ m]','FontSize',16);
ylabel('y_end [ $\mu$ m]','FontSize',16);

figure(32);                             % Endverteilung x-z
plot(x(1,:),x(3:,:),'.r');
xlabel('x_end [ $\mu$ m]','FontSize',16);
ylabel('z_end [ $\mu$ m]','FontSize',16);

% Zur Bestimmung des Energiespektrums

Nbins=10;

```

```

v_z_max=max(v(3,:));
v_z_min=min(v(3,:));
delta_v_z=(v_z_max-v_z_min)/Nbins;
std_v_z=std(v(3,:));
v_z=v_z_min+delta_v_z/2:delta_v_z:v_z_max;
Title=sprintf('Std v_z=%d [m/s]',std_v_z);
figure(41); % Ausgabe Energiespektrum
[vz_counts,vz_out]=hist(v(3,:),v_z);
title(Title,'FontSize',14);
xlabel('v_z [m/s]','FontSize',22);
ylabel('Counts','FontSize',22);
end

```

2. Prozedur NewtonEquations

```

function Y1=NewtonEquations(t,Y0)

N0=length(Y0)/6; % Anz. der Elektronen

% Def. d. phys. Konst.
% (vgl. oben)

c_light=2.99792458e+8;
q_e=1.6021892e-19;
m_e=9.109534e-31;
h_bar=1.0545887e-34;
e_0=8.85418782e-12;
eV=1.6021892e-19;
C1=1.0e-6*q_e^2/(e_0*4*pi*m_e); % Konst. in Gl. f.
                                % Coulomb-Kr.:  $d^2r_n/dt^2=C1$ 
                                %  $\sum(r_n-r_m)/abs(r_n-r_m)^3$ 

```

```

V0=0.0; % Beschleunigungsspannung [V]
D=2.0e+3; % Elektrodenabstand [ $\mu$ m]
F0=(q_e*V0)/(D*m_e); % Externe Kraft [ $V/\mu$ m*kg]
for n=1:6*N0;
Y1(n)=0.0; % Einträge Null setzten
end;

for n=1:N0
Y1(n)=Y0(n+3*N0); % Geschwindigkeiten
Y1(n+N0)=Y0(n+4*N0);
Y1(n+2*N0)=Y0(n+5*N0);

Fx=0.0; % Variablen Null setzten
Fy=0.0;
Fz=0.0;

for m=1:N0
if abs(m-n)>0
r_mn=sqrt((Y0(n)-Y0(m))^2+(Y0(n+N0)-Y0(m+N0))^2+(Y0(n+2*N0)-
Y0(m+2*N0))^2); % Abstände

Fx=Fx+(Y0(n)-Y0(m))/r_mn^3; % Abstandsterme
Fy=Fy+(Y0(n+N0)-Y0(m+N0))/r_mn^3;
Fz=Fz+(Y0(n+2*N0)-Y0(m+2*N0))/r_mn^3;
end
end

Y1(n+3*N0)=C1*Fx; % Kräfte, es gilt somit:
Y1(n+4*N0)=C1*Fy; %  $d/dt(Y0)=Y1$ 
Y1(n+5*N0)=C1*Fz;

if Y0(n+2*N0)<D;
Y1(n+5*N0)=C1*Fz+F0; % Berücksichtigung der
end % externen Kraft
end

Y1=Y1'; % Umbenennung

```


Literaturverzeichnis

- [1] ALLEN P., Theory of Thermal Relaxation of Electrons in Metals, Phys. Rev. Lett. **59**, 1460 (1987)
- [2] ANISIMOV S. et al., Electron Emission from Metal Surfaces exposed to ultrashort Laser Pulses, Sov. Phys. JETP **39**, 375 (1975)
- [3] ANTOINE P. et al., Attosecond Pulse Trains using High-Order Harmonics, Phys. Rev. Lett. **77**, 1234 (1996)
- [4] ASHCROFT N. et al., Festkörperphysik, Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München (2001)
- [5] BANFI G., Anomalous Photoemission from Ag(100) in the Femtosecond Regime, Phys. Rev. B **67**, 035428 (2003)
- [6] BAUER M. et al., Femtosecond ultraviolet Photoelectron Spectroscopy of ultra-fast Surface Processes, J. o. Phys. D: Appl. Phys. **38**, R253 (2005)
- [7] BECKER U. et al., VUV and X-Ray Photoionization, Plenum Press, New York (1996)
- [8] BERGLUNG C. et al., Photoemission Studies of Copper and Silver: Theory, Phys. Rev. **136**, A1030 (1964)
- [9] BERGLUNG C. et al., Photoemission Studies of Copper and Silver: Experiment, Phys. Rev. **136**, A1044 (1964)
- [10] BILLINGS B. et al., American Institute of Physics Handbook, McGraw-Hill, New York (1972)
- [11] BORN M. et al., Principles of Optics, Pergamon Press, Oxford (1975)
- [12] BRÖKER D., Zeitaufgelöste Experimente zur Oberflächen-Photospannung an Silizium, Dissertation, Universität Halle-Wittenberg (2004)
- [13] BRORSON S. et al., Femtosecond electronic Heat-Transport Dynamics in thin Gold Films, Phys. Rev. Lett. **59**, 1962 (1987)

-
- [14] BUDDE F. et al., Femtosecond Time-Resolved Measurement of Desorption, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 3024 (1991)
- [15] CAVANAGH R. et al., Dynamics of Nonthermal Reactions: Femtosecond Surface Chemistry, *J. o. Phys. Chem.* **97**, 786 (1993)
- [16] CHELARU L. et al., Fringe Fields in nonlinear Photoemission Microscopy, *Phys. Rev. B* **73**, 115416 (2006)
- [17] CHRISTENSEN N. et al., Relativistic Band Calculation and the Optical Properties of Gold, *Phys. Rev. B* **4**, 3321 (1971)
- [18] CHU S. et al., Nano-Scale Terahertz Metal-Semiconductor-Metal Photodetectors, *IEEE J. Quant. Electr.* **28**, 2358 (1992)
- [19] CMMP2010, American National Academies, Condensed Matter and Material Physics 2010 Committee (CMMP2010),
<http://www7.nationalacademies.org/bpa/CMMP2010.html> (Stand: 15.09.2007)
- [20] CONNERADE J.-P., Laser-based UV and VUV Spectroscopy of Doubly excited Atoms, herausgegeben in [7] (1996)
- [21] Fa. CONRAD ELECTRONICS, Technische Betriebsanleitung zu Art.-Nr. 118141 (2006)
- [22] CORKUM P. et al., Thermal Response of Metals to Ultrashort-Pulse Laser Excitation, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2886 (1988)
- [23] DEL FEATTI N. et al., Nonequilibrium Electron Dynamics in Noble Metals, *Phys. Rev. B* **61**, 16956 (2000)
- [24] DIELS J.-C. et al., Ultrashort Laser Pulse Phenomena, Academic Press, San Diego (1995)
- [25] DRUDE P., Zur Elektronentheorie der Metalle, *Ann. d. Physik* **1**, 566 (1900)
- [26] EASTMAN D., Photoelectric Work Functions of Transition, Rare-Earth, and Noble Metals, *Phys. Rev. B* **2**, 1 (1970)
- [27] EESLEY G., Observation of Nonequilibrium Electron Heating in Copper, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 2140 (1983)
- [28] EINSTEIN A., Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt, *Ann. d. Physik* **17**, 132 (1905)
- [29] ELSAYED-ALI H. et al., Time-Resolved Observation of Electron-Phonon Relaxation in Copper, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1212 (1987)

-
- [30] ELSAYED-ALI H. et al., Enhanced nonlinear Photoemission near the Melting Threshold of Pb(111), *J. o. Phys. D: Appl. Phys.* **38**, 1275 (2005)
- [31] ERTL G. et al., *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1985)
- [32] FANN W. et al., Direct Measurement of Nonequilibrium Electron-Energy Distributions in Subpicosecond Laser-Heated Gold Films, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2834 (1992)
- [33] FANN W. et al., Electron Thermalization in Gold, *Phys. Rev. B* **46**, 13592 (1992)
- [34] FARKAS G. et al., Energy Spectrum of Photoelectrons produced by Picosecond Laser-induced Surface Multiphoton Photoeffect, *Phys. Rev. A* **41**, 4123 (1990)
- [35] FAUSTER T., Watching the Life of Electrons at Surfaces with Two-Photon Photoemission, *Surf. Sci.* **507-510**, 256 (2002)
- [36] FERRAY M. et al., Multiple-Harmonic Conversion of 1064 nm Radiation in Rare Gases, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **21**, L31 (1988)
- [37] Fa. FOCTEK PHOTONICS, Inc., <http://www.foctek.com> (Stand: 02.02.2007)
- [38] FUJIMOTO J. et al., Femtosecond Laser Interaction with Metallic Tungsten at Nonequilibrium Electron and Lattice Temperatures, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1837 (1984)
- [39] GERTHSEN C. et al., *Physik*, Springer Verlag, Berlin (1993)
- [40] GROENEVELD R. et al., Ultrafast Relaxations of Electrons probed by Surface Plasmons at a thin Silver Film, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 784 (1990)
- [41] GROENEVELD R. et al., Effect of a Nonthermal Electron Distribution on the Electron-Phonon Energy Relaxation Process in Noble Metals, *Phys. Rev. B* **45**, 5079 (1992)
- [42] GROENEVELD R. et al., Femtosecond Spectroscopy of Electron-Electron and Electron-Phonon Energy Relaxation in Ag and Au, *Phys. Rev. B* **51**, 11433 (1995)
- [43] GUO C. et al., Ultrafast Dynamics of Electron Thermalisation in Gold, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1638 (2001)
- [44] HABERMANN T., *Rastermikroskopische Untersuchung der Feldemission von Metall- und Diamantkathoden*, Dissertation, Bergische Universität Wuppertal (1999)
- [45] HAIGHT R. et al., Picosecond Time-Resolved Photoemission Study of the InP(110) Surface, *Phys. Rev Lett.* **54**, 1302 (1985)

- [46] HALLIDAY D. et al., Fundamentals of Physics, J. Wiley & Sons, Inc, New York (1997)
- [47] HALLWACHS W., Über den Einfluss des Lichtes auf elektrostatisch geladene Körper, Ann. d. Phys. u. Chem. **269**, 301 (1888)
- [48] HAMMERSLEY J. M. et al., Monte Carlo Methods, Chapman and Hall, New York (1983)
- [49] HASSELBRINK E., Photodissociation and Photodesorption of O₂ adsorbed on Pd(111), Surf. Sci. **269/270**, 235 (1992)
- [50] HEINZ O., Erzeugung von ultrakurzen Impulsen im extremen UV-Bereich für zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie, Diplomarbeit, Universität Essen (2002)
- [51] HERTZ H., Über einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung, Ann. d. Phys. u. Chem. **267**, 983 (1887)
- [52] HÖHLER G. et al., Solid Surface Physics, Springer Tracts in Mod. Phys. **85**, Springer Verlag, Berlin (1979)
- [53] HÖLZEL J. et al., Work Functions of Metals, herausgegeben in [52]
- [54] HÜFNER S., Photoelectron Spectroscopy, Springer Verlag, Berlin (2003)
- [55] JANZEN A. et al., A pulsed Electron Gun for ultrafast Electron Diffraction at Surfaces, Rev. o. Sci. Instr. **78**, 013906 (2007)
- [56] KAGANOV M. et al., Relaxation between Electrons and the Crystalline Lattice, Sov. Phys. JETP **4**, 173 (1957)
- [57] KANVIN A. et al., Heat Transport in Metals irradiated by ultrashort Laser Pulses, Phys. Rev. B **57**, 14698 (1998)
- [58] KITTEL C., Einführung in die Festkörperphysik, Oldenbourg Verlag, München (1999)
- [59] KNOESEL E. et al., Ultrafast Dynamics of Hot Electrons and Holes in Copper: Excitation, Energy Relaxation and Transport Effects, Phys. Rev B **57**, 12812 (1998)
- [60] KROLIKOWSKI W. et al., Photoemission Studies of the Noble Metals: II. Gold, Phys. Rev. B **1**, 478 (1970)
- [61] LEE P. et al., Simulating the competitive Effects of P- and N-MOSFET Hot Carrieraging in CMOS Circuits, IEEE Trans. Electr. Devices **41**, 852 (1994)
- [62] LIGGES M., Erzeugung hoher Harmonischer in gasgefüllten Hohlfasern, Diplomarbeit, Universität Duisburg-Essen (2005)

-
- [63] LISOWSKI M. et al., Ultrafast Dynamics of Electron Thermalization, Cooling and Transport Effects in Ru(001), *Appl. Phys. A* **78**, 165 (2004)
- [64] LUGOVSKOY A. et al., Ultrafast Electron Dynamics in Metals under Laser Irradiation, *Phys. Rev. B* **60**, 3279 (1999)
- [65] MAHAN G., Excitons in Metals: Infinite Hole Mass, *Phys. Rev.* **163**, 612 (1967)
- [66] MAULLU B., Untersuchung ultrakurzer Laserimpulse mit der FROG-Methode, Dissertation, Universität Duisburg-Essen (2005)
- [67] MARTIENSSEN W. et al., *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data*, Springer Verlag, Berlin (2005)
- [68] MCPHERSON A. et al., Studies of Multiphoton Production of vacuum-ultraviolet Radiation in the Rare Gases, *J. o. t. Opt. Soc. o. Am. B* **4**, 595 (1987)
- [69] MELIKYAN A. et al., On the Theory of Relaxation of Electrons excited by Femtosecond Laser Pulses in thin metallic Films, *Appl. Phys. B* **68**, 411 (1999)
- [70] MEYER ZU HERINGDORF F.-J., Goldinduzierte Nanostrukturierung vicinaler Si(001) Oberflächen, Dissertation, Universität Hannover (1999)
- [71] MILLER T. et al., Interference between Bulk and Surface Photoemission Transitions in Ag(111), *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1167 (1996)
- [72] MUSKET R. et al., Preparation of atomically clean Surfaces of selected Elements: A Review, *Appl. o. Surf. Sci.* **10**, 143 (1982)
- [73] OGAWA S. et al., Hot-Electron Dynamics at Cu(100), Cu(110), and Cu(111) Surfaces: Comparison of Experiment with the Fermi-Liquid-Theory, *Phys. Rev. B* **55**, 10869 (1997)
- [74] Fa. EG&G ORTEC Model 9308 Instruction Manual
- [75] PASSLAK S. et al., Space Charge Effects in Photoemission with a low Repetition, high Intensity Femtosecond Laser Source, *J. o. Appl. Phys.* **100**, 024912 (2006)
- [76] PENDRY J., Theory of Photoemission, *Surf. Sci.* **57**, 679 (1976)
- [77] PRYBLA J. et al., Desorption induced by Femtosecond Laser Pulses, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1537 (1990)
- [78] RAETHER H., *Surface Plasmons on smooth and rough Surfaces and on Gratings*, Springer Verlag, Berlin (1988)
- [79] RETHFELD B. et al., Ultrafast Dynamics of Nonequilibrium Electrons in Metals under Femtosecond Laser Irradiation, *Phys. Rev. B* **65**, 214303 (2002)

-
- [80] RETHFELD B. et al., Timescales in the Response of Materials to Femtosecond Laser Excitation, *Appl. Phys. A: Mat. Sci. Proc.* **79**, 767 (2004)
- [81] RIFFE D. et al., Femtosecond Thermionic Emission from Metals in the Space-Charge-limited Regime, *J. Opt. Soc. Am. B* **10**, 1424 (1993)
- [82] RULLIÈRE C., *Femtosecond Laser Pulses*, Springer Verlag, Berlin (1998)
- [83] SAUERBREY G., Use of Quartz Vibrator for Weighing thin Layers and Microbalance, *Zeits. f. Phys.* **155**, 206 (1959)
- [84] SCHMIDT T., SPELEEM: Combining LEEM and Spectroscopic Imaging, *Surf. Rev. a. Lett.* **5**, 1287 (1998)
- [85] SCHOENLEIN R. et al., Femtosecond Studies of Nonequilibrium Electronic Prozesses in Metals, *Phsy. Rev. Lett.* **58**, 1680 (1987)
- [86] Fa. SCHOTT AG, <http://www.schott.com> (Stand: 02.02.2007)
- [87] SCHOTTKY, W., Cold and hot Electron Discharges, *Z. f. Phys.* **14**, 63 (1923)
- [88] SEAH M. et al., Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces: A Standard Data Base for Electron inelastic mean free Paths in Solids, *Surf. Interf. Anal.* **1**, 2 (1979)
- [89] SIWICK B. et al., Ultrafast Electron Optics: Propagation Dynamics of Femtosecond Electron Packets, *J. o. Appl. Phys.* **92**, 1643 (2002)
- [90] SUN C. et al., Femtosecond Investigation of Electron Thermalization in Gold, *Phys. Rev. B* **48**, 12365 (1993)
- [91] SZE S. et al., Range-Energy Relation of Hot Electrons in Gold, *Solid State Electr.* **7**, 509 (1964)
- [92] ROPERS C. et al., Localized Multiphoton Emission of Femtosecond Electron Pulses from Metal Nanotips, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 043907 (2007)
- [93] TAS G. et al., Electron Diffusion in Metals studied by Picosecond Ultrasonics, *Phys. Rev. B* **49**, 15046 (1994)
- [94] Fa. THE MATHWORKS, Inc., <http://www.mathworks.de> (Stand: 02.02.2007)
- [95] TSANG T. et al., Surface-Plasmon field-enhanced Multiphoton photoelectric Emission from Metal Films, *Phys. Rev. B* **43**, 8870 (1991)
- [96] TÜSHAUS M., Understanding the Structure of High Coverage CO Adlayers, *Appl. Phys. A* **51**, 91 (1990)

-
- [97] U.S. NAVAL RESEARCH LABORATORY, Center for Computational Materials Sciences, Electronic Structure Calculations,
<http://cst-www.nrl.navy.mil/ElectronicStructureDatabase> (Stand: 02.02.2007)
- [98] VIBRANS G. et al., Field Emission in Vacuum Voltage Breakdown, Tech. Rpt. Lincoln Lab., MIT, **353** (1964)
- [99] VILLORESI P., Compensation of optical Path Lengths in extreme-ultraviolet and soft-X-Ray Monochromators for ultrafast Pulses, Appl. Opt. **38**, 6040 (1999)
- [100] WANG X. et al., Time-resolved Electron-Temperature Measurement in a highly excited Gold Target using Femtosecond Thermionic Emission, Phys. Rev. B **50**, 8016 (1994)
- [101] WETZEL A., Aufbau eines Rastersondenmikroskops mit integriertem Flugzeit-Massenspektrometer, Dissertation, Universität Basel (2004)
- [102] WOLF M. et al., Femtosekunden-Dynamik in Metallen - Das kurze Leben heißer Elektronen, Phys. Bl. **2**, 145 (1998)
- [103] YU P. et al., Fundamentals of Semiconductors, Springer-Verlag, Berlin (2001)
- [104] ZHDAN P. et al., An XPS and UPS Investigation of the Chemisorption of CO on Ir(111), Chem. Phys. Lett. **44**, 528 (1976)

Danksagung

Bedanken möchte ich mich...

... bei meinem Mentor Professor Dr. Dietrich von der Linde für die Möglichkeit, von der Mitarbeit an dem ambitionierten Forschungsvorhaben der zeitaufgelösten Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie ebenso profitiert zu haben, wie von der Vielseitigkeit der wissenschaftlichen und technischen Fragestellungen, die durch die immer sehr aufgeschlossenen und kompetenten Mitglieder der Arbeitsgruppe an seinem Lehrstuhl im Fachbereich Experimentalphysik der Universität Duisburg-Essen untersucht und bearbeitet wurden,

... bei Dr. Ping Zhou für sein Engagement bei der Betreuung meiner Arbeit, für seine praktische Unterstützung im Labor, für die zeit- und kraftaufwändigen Modifikationen an der kHz-Laseranlage und für seine wertvollen Ratschläge bei der Gliederung und Überarbeitung dieses Textes,

... bei Dr. Klaus Sokolowski-Tinten für die regelmäßige Wartung meiner Kenntnisse unter anderem aus der Festkörperphysik und der nichtlinearen Optik,

... bei Professor Dr. Martin Aeschlimann für die apparative und theoretische Unterstützung als Mit-Antragsteller in dem Projekt der zeitaufgelösten Photoelektronenspektroskopie, insbesondere auch bei Professor Dr. Michael Bauer, sowie bei Dr. John G. Beesley, Stefan Mathias, Sven Passlack und Dr. Carsten Wiemann aus seinem Team für die motivierenden Gespräche beispielsweise bei der Auswertung der Photoemissions-Daten und der Ergebnisse der Simulationen zu den Raumladungseffekten,

... bei Professor Dr. Eckart Hasselbrink für die Begutachtung meiner Dissertationschrift,

... bei Dr. Bärbel Maullu für die harmonische Zusammenarbeit in unserem Büro am Standort Essen, sowie für die gründlichen Korrekturvorschläge zu dem Entwurf dieses Textes,

... bei Manuel Ligges und bei Sathyainkara Balendra für ihr großes Engagement und für ihre umsichtige Mitwirkung bei der Planung und Durchführung des Standortwechsels in die Laborräume nach Duisburg infolge der Hochschulfusion sowie bei unzähligen helfenden Handgriffen im Laboralltag,

... bei Professor Dr. Michael Horn-von Hoegen und seinem Team, insbesondere bei Dr. Frank-J. Meyer zu Heringdorf und Dr. Livio I. Chelaru für die Gelegenheit, ortsaufgelöste Photoemission an dem ELMITEC-PEEM zu studieren,

... bei Dagmar Thien, Andreas Janzen und Peter Kury für die Bereitstellung des Zubehörs für das PVD-Verdampfer-Modul, für die Leihgabe diverser UHV-Komponenten im Zusammenhang mit dem Proben-Transfersystem, für die detaillierte Si-Präparations-Rezeptur, sowie für die Möglichkeit, die hergestellten Goldfilme im AFM zu untersuchen,

... bei meinem langjährigen Weggefährten Stephan Kähle sowie meinen Arbeitskollegen Dr. Alexander P. Tarasevitch, Jan Göhre, Konstantin Lobov, Wei Lu, Matthieu Nicoul, Ivan Rajković, Uladzimir Shymanovich und Nikola Stojanović; ebenso bei meinen ehemaligen Kollegen Dr. Christian Blome, Dr. Juris Blums, Dr. Vitali E. Gruzdev, Özgür Ilhan, Axel Mühle, Dr. Bärbel Rethfeld, Andreas Ruhl, Dr. Ulrich Teubner, Dr. Vasily V. Temnov, Adrian Wloka und Dr. Clemens Wünsche für das jederzeit angenehme und fruchtbare Arbeits- und Diskussionsklima wie auch für ein breites Spektrum an wertvollen Hinweisen,

... bei Dr. Bernd Proff und seiner Nachfolgerin Doris Steeger für ihre (elektro-)technische Unterstützung und ihre Mitwirkung bei den LABVIEW-Programmierarbeiten,

... bei unserem Handwerksmeister Michael Bieske für eine Fülle an aufwändigen, feinmechanischen Werkstücken und metallurgischen sowie konstruktiven Ratschlägen; ebenso auch dafür, dass er uns bei seinen tatkräftigen Einsätzen in den Laboren sowohl am Standort Essen wie auch am Standort Duisburg durch sein Geschick und seine handwerkliche Erfahrung bei unserer Forschungsarbeit enorm entlastet hat,

... bei Hans Ney und Frank Mathes sowie ihrem Kollegium und ihren Vorgesetzten für eine ausgezeichnete und zügige Zusammenarbeit mit den (fein-)mechanischen Werkstätten der Hochschule sowie bei Martin Jerman und seinem Team in der Optik-Werkstatt für die zuverlässige Versorgung des Labors mit zahlreichen optischen Komponenten,

... bei unserem Netzwerk-Spezialist Roland Kohn für die unkomplizierten und schnellen Hilfestellungen bei der Beseitigung lästiger IT-Probleme,

... bei Kay Eibl: Durch ihre jederzeit akkurate Bearbeitung einer Vielzahl von 'Kleinigkeiten' hat Frau Eibl immer wieder administrativen Ballast von uns ferngehalten,

... bei Dr. Abd-Elmoniem Abd-Allah Abd-Allah El-Khamhawy für seine Mitwirkung bei den Renovierungsarbeiten in den Laborräumen am Standort Essen im Zusammenhang mit der Auf- und Umrüstung des Lasersystems zur Steigerung der Ausgangsleistung und Optimierung der Impulsqualität,

... bei Hatice Karacuban, Dr. Amin Bannani, Dr. Christian Bobisch und Markus Fendrich für die zugleich motivierenden und erfrischenden, aber auch fachlich informativen und kreativen Gespräche beim regelmäßigen Mittagessen,

... bei vielen Kolleginnen und Kollegen sowie Projektleiterinnen und Projektleitern des gesamten Sonderforschungsbereichs der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) „Energiedissipation an Oberflächen“ (SFB 616) sowohl für methodische Anregungen als auch für apparative Unterstützung,

... bei der Dr. Wilhelm Heinrich Heraeus und Else Heraeus Stiftung sowie bei der XTREME-TECHNOLOGIES GmbH für die freundliche Einladung zum 326. WE-Heraeus-Seminar „XUV Technologies and Applications“ vom 7. bis 9. Juni 2004 im Physik-Zentrum, Bad Honnef,

... bei der DFG für die Förderung des Projekts im Rahmen des Schwerpunktprogramms „Wechselwirkung intensiver Laserfelder mit Materie“ (SPP 1053),

... und bei meiner Familie und bei meinen Freunden für ihre vielen kleinen und auch großen Beiträge zu meiner 'PhD-Life-Balance'.

Danke !!

Index

- 2PPE, 84
- 2TM, 11
- 3-Stufen-Modell, 3

- Abfrage-Impuls, 17
- ADC, 27
- AES, 41
- AFM, 63
- Ag, 4
- ARUPS, 8
- Au, 61
- Austrittsarbeit, 3, 64, 80
- Avalanche-Photodiode, 44

- B, 36
- Bandbreite, 25
- Bandstruktur, 8
- BBO, 28
- Beamline, 27
- Boltzmann-Konstante, 9
- Bose-Einstein-Verteilung, 11
- Brillouinzone, 8

- CCD, 27
- CFD, 47
- Chevron, 45
- Chirp, 24
- CO, 82
- CPA, 24
- cw, 23

- Dünnschichtpolarisator, 25
- Dazzler, 27
- Dielektrizitätskonstante, 16
- Digitalisierer, 48
- Diracsche Konstante, 4
- DOS, 1

- Dotierung, 61
- Doublepass-Verstärker, 25

- e-e-Stoß, 10
- e-ph-Stoß, 10
- Einsteinsche Gleichung, 3
- Elektronen, heiße, 10
- Elektronengas, 10
- Elektronenmasse, 6
- Elektronenstrahlverdampfer, 59
- Elementarladung, 8
- Elementarzelle, 8
- Emission, kalte, 15
- Emission, thermionische, 14
- Emission, thermisch assistierte, 14
- Emission, thermische, 14
- Emissionsstrom, 61
- Energieauflösung, 51
- Energiespektrum, 48
- ESCA, 8
- EUV, 23

- F, 36
- Feldemission, 15
- Fermi-Dirac-Verteilung, 9
- Fermi-Energie, 5, 9
- Filament, 59
- Flugzeit, 44, 45
- Flugzeiterfassung, 44
- Flugzeitspektrum, 49
- FoV, 96
- Freier-Elektronen-Laser, 130
- Frequenzverdopplung, 38
- Frequenzverdreifachung, 38
- FROG, 27
- FWHM, 18

- Gasphasenabscheidung, 59
GVD, 29
Haftkoeffizient, 57
He I, 23
Heizleistung, 61
Helium, 129
Hg-Lampe, 96
HOHG, 28
Hohlfaser, 33
Hohlwellenleiter, 33
HR, 36
Impulsdauer, 24
Impulskompressor, 27
IR, 24
JDOS, 7
Kontaktpotenzial, 8
Laserdiagnostik, 27
LEED, 2, 59, 61
Lichtelektrischer Effekt, 3
Lichtgeschwindigkeit, 16
MBE, 60
MCP, 45
Mehr-Photonen-Photoemission, 14
Mikrokanalplatte, 45
ML, 58
Monolage, 58
Morphologie, 63
MPPE, 14
Multipass-Verstärker, 25
Nd:YLF, 25
NIM, 48
Oberflächenplasmon, 16
ode, 70
OF-Präparation, 57
Operationsverstärker, 47
OPV, 46
Oszillator, 25
P, 46
P43, 33
PC, 46
PD, 27
Pd, 58, 81
PEEM, 95
Phasenadaptation, 28
Photoeffekt, äußerer, 3
Photoeffekt, innerer, 3
Photoelektronenspektroskopie, 5
Photovoltaischer Effekt, 3
Physisorption, 83
Plancksches Wirkungsquantum, 3
Pockelszelle, 25
Pulshöhenverteilung, 47
Pump-Abfrage-Methode, 16
Pump-Impuls, 17
PVD, 59
PZ, 25
QMS, 41
Rasterkraftmikroskop, 63
Rauigkeit, 63
Raumladung, 67
Regenerativer Verstärker, 25
Relaxation, 10
rms, 24
ROI, 99
Ruhemasse, Elektron, 6
Rumpfniveau, 84
Runge-Kutta-Verfahren, 69
Schichtdicke, 62
Schwingquarzwaage, 60
Sekundärelektronen, 4
Sekundärelektronenvervielfacher, 45
Sellmeier-Gleichung, 31
Si, 60
Solarzelle, 3
Spannungsteiler, 46
Sputtern, 58
Strahlprofil, 39
Substrat, 60
Synchrotron, 130

Tempern, 91
TFP, 25
Thermalisierung, 10
Ti:Saphir, 24
Tiegel, 59
ToF, 44
Totzeit, 50
Transfersystem, 61
TRUPS, 23

UHV, 40
UHV-Anlage, 42, 61
Ultrahochvakuum, 40
UPS, 8
UV, 23
UV-Bereich, 23

Valenzbandspektroskopie, 4
Verteilungsfunktion, 7
Vorimpuls, 27
Vorspannung, 8
VUV, 23

W, 43

XPS, 8
XUV, 23

Zünden, 61
Zeitauflösung, 117
Zeitbinär, 49
Zerstörschwelle, 14, 89
Zustand, virtueller, 75
Zustandsdichte, 1
Zustandsdichte, kombinierte, 7
Zwei-Farben 2PPE, 86